

MTA Számítástechnikai és Automatizálási Kutató Intézet Budapest





MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
SZÁMITÁSTECHNIKAI ÉS AUTOMATIZÁLÁSI KUTATÓ INTÉZETE

A FORMÁLIS REAKCIÓKINETIKA  
GLOBÁLIS DETERMINISZTIKUS ÉS SZTOCHASZTIKUS MODELLJÉRŐL  
ÉS NÉHÁNY ALKALMAZÁSÁRÓL

Irta:

*TÓTH JÁNOS*

A kiadásért felelős:

*DR VAMOS TIBOR*

ISBN 963 311 126 9

ISSN 0324 2951



## TARTALOMJEGYZÉK

	Oldal
ELŐSZÓ . . . . .	9
1. BEVEZETÉS . . . . .	15
1.1. A VIZSGÁLT JELENSÉG: AZ ÖSSZETETT KÉMIAI REAKCIÓ . . . . .	15
1.2. AZ ÖSSZETETT KÉMIAI REAKCIÓ DETERMINISZTIKUS MODELLJE . . . . .	16
1.3. AZ ÖSSZETETT KÉMIAI REAKCIÓ SZTOCHASZTIKUS MODELLJE . . . . .	19
1.4. ÖSSZEFÜGGÉSEK A KÉT MODELL KÖZÖTT . . . . .	20
1.5. ALKALMAZÁSOK . . . . .	21
2. AZ ÖSSZETETT KÉMIAI REAKCIÓ DETERMINISZTIKUS MODELLJE . . . . .	23
2.1. ALAPVETŐ JELÖLÉSEK ÉS DEFINICIÓK. AZ ÖSSZE- TETT KÉMIAI REAKCIÓ FEINBERG-HORN-JACKSON- FÉLE (FHJ-) ÉS VOLPERT-FÉLE (V-) MEGADÁSÁNAK EGYENÉRTÉKÜSÉGE . . . . .	23.
2.2. DIREKT ÉS INVERZ FELADATOK . . . . .	35
2.3. POLINOMIÁLIS DIFFERENCIÁLEGYENLETEK, KINETI- KAI DIFFERENCIÁLEGYENLETEK, KINETIKAI KEZDE- TI ÉRTÉK PROBLÉMÁK . . . . .	37
2.3.1. Polinomiális és kinetikai differenciál- egyenletek . . . . .	37
2.3.2. További problémák . . . . .	41
2.3.3. A kinetikai differenciálegyenletek sűrűségéről . . . . .	44
2.3.4. Egyértelműségi kérdések . . . . .	48
2.3.5. Elégséges feltétel nulla deficienciájú indukáló összetett kémiai reakció lé- tezésére . . . . .	49

2.3.6.	Általánosított rekeszrendszerek inverz feladatáról . . . . .	55
2.3.6.1.	Ekvivalens általánosított re- keszrendszerek és ekvivalens differenciálegyenletek . . .	55
2.3.6.2.	Indukáló ekvivalens általáno- sított rekeszrendszerek leszám- lálása . . . . .	62
2.3.6.3.	Példák . . . . .	64
2.3.7.	Transzformált kinetikai differenciál- egyenletek . . . . .	67
2.3.8.	Polinomiális differenciálegyenletek beágyazása kinetikai differenciále- gyenletekbe . . . . .	70
2.3.9.	Kinetikai gradiens rendszerek . . . .	72
3.	AZ ÖSSZETETT KÉMIAI REAKCIÓ SZTOCHASZTIKUS MODELLJE . . . . .	78
3.1.	A KÉTFÉLE MEGADÁS ÉS EGYENÉRTÉKÜSÉGÜK . . .	79
3.2.	POLINOMIÁLIS ÉS KINETIKAI UGRÓ MARKOV- FOLYAMATOK . . . . .	81
3.3.	AZ ÖSSZETETT KÉMIAI REAKCIÓ SZTOCHASZTIKUS MODELLJÉRE VONATKOZÓ EVOLUCIÓS EGYENLETEK .	85
3.3.1.	Az átmenetvalószínűségekre vonatkozó Kolmogorov-egyenletek . . . . .	85
3.3.2.	Az abszolút valószínűségekre vonatko- zó alapegyenlet, és a stacionárius eloszlásra vonatkozó egyenlet . . . .	86
3.3.3.	A generátorfüggvényre és a momentum- generáló függvényre vonatkozó egyen- let . . . . .	87
3.4.	FELTÉTELES MOMENTUMSEBESSÉGEK . . . . .	91
3.5.	EGYENSÜLYI ELOSZLÁSOK . . . . .	94
3.5.1.	Az egycsucsúság egy elégséges felté- tele . . . . .	94

	Oldal
3.5.2. Elégséges feltételek arra, hogy a stacionárius eloszlás Poisson-el- oszlás legyen . . . . .	97
3.5.2.1. Egyszerű születési-halálo- zási reakciók . . . . .	98
3.5.2.2. Polinomiális egyszerű po- pulációs Markov-folyamatok	100
4. A DETERMINISZTIKUS ÉS A SZTOCHASZTIKUS MODELL KAPCSOLATÁRÓL . . . . .	106
4.1. A KÉT MODELL IDŐBELI LEFUTÁSÁNAK ÖSSZE- VETÉSE . . . . .	106
4.2. A KÉT MODELL EGYENSÜLYI VISELKEDÉSÉNEK ÖSSZEHASONLITÁSA . . . . .	110
5. ALKALMAZÁSOK . . . . .	117
5.1. EGY IMMUNOLÓGIAI PÉLDA . . . . .	117
5.2. EGY GYÓGYSZERKINETIKAI PÉLDA . . . . .	121
5.3. EGY NEUROBIOLÓGIAI PÉLDA . . . . .	124
5.4. HORMON-RECEPTOR KOMPLEXEK ASSZOCIÁCIÓS ÁLLANDÓJA MEGHATÁROZÁSÁNAK HIBÁJÁRÓL . . . .	125
1. FÜGGELÉK: Jelölések . . . . .	128
2. FÜGGELÉK: A determinisztikus modellre vonatkozó alapvető tételek . . . . .	129
3. FÜGGELÉK: Ugró Markov-folyamatokra vonatkozó a- lapvető definíciók és tételek . . . . .	136
IRODALOMJEGYZÉK . . . . .	142



TANÁRAIMNAK ÉS TANITVÁNYAIMNAK





## ELŐSZÓ

A kémiai reakciók időbeli lefolyását vizsgáló tudományágnak, a kémiai reakciókinetikának a szerepe és a jelentősége a vegyészek számára hasonló ahhoz, mint amilyen az elemi analízisé a matematikusok számára. A formális reakciókinetika a kémiai reakciókinetika matematikai elmélete, amely eltekint a kémiai reakció fizikai részleteitől, s éppen ezáltal válik alkalmassá arra, hogy a kémián kívül sok más területen is felhasználható legyen.

A formális reakciókinetika fejlődésében döntő volt az 1972-es év, amikor megjelentek az első általános, bizonyítható és bizonyított tételek kinetikai differenciálegyenletek megoldásainak kvalitatív tulajdonságairól [99, 204], illetve a sztochasztikus és a determinisztikus modell viszonyáról [123]. Ezekhez a közleményekhez kapcsolódva célul tűzttem ki, hogy hozzájáruljak a formális reakciókinetikának, mint az alkalmazott matematika egy fejezetének a fejlesztéséhez, elsősorban az inverz feladatok megfogalmazása és megoldása, valamint az egyensúlyi viselkedés vizsgálata területén.

Ennek a tudományágnak a használhatósága mindig is nyilvánvaló volt, s ma már elmondható, hogy matematikusok szemében is olyan rangra emelkedett, mint a matematikai fizika [135, 136]. Ennek oka az, hogy a determinisztikus és a sztochasztikus formális reakciókinetikára is az jellemző, hogy egyrészt létrehozott matematikusok számára is érdekes, mély és másutt is használható eredményeket, másrészt tág teret nyújt a meglévő matematikai eredmények alkalmazására.

Az értekezésben felhasznált matematikai eszközök elsősorban a közönséges differenciálegyenletek és a sztochasztikus folyamatok (speciálisan az ugró Markov-folyamatok) elméletének területére esnek.

Mivel az irodalomban gyakori, hogy a fogalmakat pontatlanul használják és hogy sejtéseket vagy hamis állításokat igaz állításokként tüntetnek fel, szükségesnek látszott a téma formális tárgyalása. Ennek megvalósítása érdekében minden felhasznált fogalmat (de csak azokat) - bármilyen ismertek legyenek is azok reakciókinetikai környezetében - pontosan definiáltam. Ennek az lett a következménye, hogy a dolgozat elején különösen magas a definíciók aránya, bár ez a későbbiekben természetesen csökken. Az állításokat pedig majdnem kivétel nélkül tétel formájában fogalmaztam meg, még akkor is, ha kisebb jelentőségű kijelentésről van szó.

Nem adtam külön irodalmi összefoglalót a dolgozat elején. Ehelyett egyes alapvető, és általam kiindulópontként használt eredményeket a függelékben közöltem. (A témakörben járatlan olvasó számára hasznos lehet, ha a 2. fejezet előtt elolvassa a 2. függelék, a 3. fejezet előtt pedig a 3. függelék. - A formális reakciókinetikának a disszertáción kívül eső területeiről például [15, 17, 56, 77, 156, 181] irodalomjegyzéke nyújthat tájékoztatást. Ezekben a dolgozatokban az itteninél több szó esik a modellek háttéréről és kapcsolatairól.) Másutt pontos és részletes hivatkozással igyekeztem megvilágítani mások eredményeinek és a sajátjaimnak a kapcsolatát. A dolgozat fő részében (2.-5. fejezet) közölt tételek általában saját eredményt mondanak ki. Kivétel ez alól a 4. fejezet egy része, ahol mások eredményeinek (inkább verbális) ismertetése is helyet kapott

az eredmények különös fontossága miatt. A definícióknál a helyzet fordított, ezek általában többé-kevésbé ismertek; itt a következőkről tartom fontosnak megemlíteni, hogy eredetiek: 2.11. - 2.17., 2.19., 2.21. és 3.3.



Ez az értekezés része annak a tevékenységnek, amelyet Érdi Péter vegyész barátommal közösen közel egy évtizede végünk. Az együttes munka során kifejezésre jutott makacs tartalmi igényessége és rendkívül széles körű tájékozottsága igen nagy segítségemül szolgált. A munkában öt év óta nagy szorgalommal és hozzáértéssel Hárs Vera is részt vesz.

A folyamatos szakmai és erkölcsi támogatásért köszönetemet fejezem ki Benedek Pélnak, aki lényeglátásával matematikai szempontból bonyolult területeken is segíteni tudott.

A felmerülő matematikai problémák megoldásánál sok segítséget kaptam Deák Jenőtől és Török Turultól.

Igen hasznosak voltak számomra a kémiai reakciók matematikai modelljeiről Arányi Péterrel, Botár Lászlóval, Ropolyi Lászlóval és Sipos Tamással folytatott viták, beszélgetések és szemináriumok.

Munkatársaim közül - a már említetteken kívül - Simon Gábornak, Magyar Gábornak és Kanyár Bélának tartozom köszönettel. Sokat tanultam szakdolgozatosaimtól, TDK-saimtól, és mindenféle rangú, rendű és képzettségű tanítványaimtól.

Külön meg kell említenem a debreceni (KLTE Fizikai Kémiai Tanszék) és a veszprémi (MTA MÜKKI és VVE) vegyészeknek, és a szegedi matematikusoknak (JATE Bolyai Intézet, SZOTE) a baráti segítőkészséget.

Arató Mátyás és Czách László a dolgozat elkészítése közben tanusított érdeklődésükkel tiszteltek meg; szeretném, ha Kósa András közvetett hatása is érződne a dolgozaton.



A disszertáció a SOTE Számítástechnikai Csoportjánál és az MTA Számítástechnikai és Automatizálási Kutató Intézeténél készült. Új munkahelyemen vezetőimtől és kollégáimtól megkaptam minden segítséget a munka eredményes befejezéséhez.



## 1. BEVEZETÉS

### 1.1. A VIZSGÁLT JELENSÉG: AZ ÖSSZETETT KÉMIAI REAKCIÓ

A következő konkrét jelenségből indulunk ki: Tekintsünk egy állandó térfogatu és hőmérsékletű rendszert (lombikot, reaktort, élőlényt stb.-t), állandó nyomáson, amelyben különböző kémiai komponensek (molekulák, gyökök, ionok, stb.-k) vannak jelen véges sokféle minőségben. Ezek között a komponensek között elemi reakciók zajlanak le, amelyeknek hatására a komponensek mennyisége (koncentrációja, darabszáma) az idő multával megváltozik. A komponensek mennyiségének időbeli változása áll vizsgálódásunk középpontjában. A komponensek mennyiségének térbeli eloszlását homogénnek tekintjük, azaz csak a jelenség globális leírásával foglalkozunk.

Habár az elmúlt évtizedben - elsősorban Érdi Péterrel közösen folytatott - kutatásaink központi kérdése volt, hogy összeegyeztethető-e a kémiai reakciókinetika és a nemegyensúlyi termodinamika elmélete, itt ezzel a témakörrel egyáltalán nem foglalkozunk; az érdeklődő Olvasónak a [48, 55, 56, 58] dolgozatokat ajánljuk figyelmébe. Itt még a tiszta reakciókinetikának is csak a két legelterjedtebb modelljével - a (globális) determinisztikus és sztochasztikus modellel - foglalkozunk, míg másfajta modellek konstruálásának szükségességéről, lehetőségéről és alkalmazásáról szólnak például a következők: [2, 16, 48, 90, 173, 179].

## 1.2. AZ ÖSSZETETT KÉMIAI REAKCIÓ DETERMINISZTIKUS MODELLJE

Ebben a részben általánosságban megfogalmazzuk a formális reakciókinetika direkt és inverz feladatait. Ehhez előkészületként megadjuk az összetett kémiai reakció és a mechanizmus Feinberg-Horn-Jackson-féle definícióját [72] alapján. Ezután ugyanebben a szellemben megadjuk a Volpert-féle definíciót is [204] és [205] alapján. Megmutatjuk, hogy ez a két definíció lényegében egyenértékű. (Az összetett reakció a két definíció szerint egy-egy - bizonyos további attribútumokkal is rendelkező - egymástól lényegesen különböző irányított gráf.) Általános sémába foglaljuk a formális reakciókinetika problémáit, amelyen belül elhelyezhetők az irodalomban eddig felmerült direkt és inverz feladatok.

A továbbiakban két szükséges és elégséges feltételt adunk arra, hogy egy polinomiális differenciálegyenlet (-rendszer!) egy összetett kémiai reakció determinisztikus modellje (=indukált kinetikai differenciálegyenlete) legyen. Az egyik feltétel (2.9. lemma és 2.F.2. tétel) azt mondja ki, hogy a polinomiális differenciálegyenletek közül pontosan azok tekinthetők indukált kinetikai differenciálegyenletnek, amelyek megoldása tetszőleges nemnegatív kezdeti feltétel mellett az értelmezési tartomány minden pontjában nemnegatív.

A másik feltétel az egyenlet jobboldalán szereplő polinom szerkezetére vonatkozik (2.3. és 2.4. tétel). Ennek a feltételnek gyakorlati szempontból - a kémikus szempontjából - az a jelentősége, hogy ha mérési adatokhoz sikerült egy polinomiális differenciálegyenletet illeszteni, akkor fontos tudni, hogy származtatható-e ez a differenciálegyenlet összetett kémiai reakció, vagy reakciók modelljeként. Elméleti szempontból - a matematikus szempontjából - azért jó tud-



ni, hogy egy differenciálegyenlethez létezik-e indukáló reakció, mert kinetikai differenciálegyenletek megoldásainak kvalitatív tulajdonságaira (aszimptotikus stabilitás, multistacionaritás, periodicitás) egészen meglepő és erős tételek ismertek, mint például a zéró deficiencia tétel, vagy Volpert tételei (lásd például a 2. Függelék, vagy [181] irodalomjegyzékét), amelyek a megfelelő reakciónak, mint irányított gráfnak a strukturáján alapulnak. Az ugynevezett elméleti biokémikus eredményünket a következőképpen hasznosíthatja: valamelyik tudományágból (akár más természettudományból, akár a differenciálegyenletek kvalitatív elméletéből) kiválaszt egy olyan polinomiális differenciálegyenletet, amely az általa vizsgált biológiai, vagy biokémiai jelenség szempontjából releváns sajátságokkal bír. Ezután az alább szereplő 2.3. és 2.4. tétel segítségével megvizsgálja, hogy a differenciálegyenlethez létezik-e indukáló formális összetett kémiai reakció, lévén ez szükséges feltétele annak, hogy létezzék hozzá valóságos összetett kémiai reakció is.

Ennek a direkt-inverz feladatpárnak a története így alakult: A feladat direkt részét - tehát az alább megadandó feltétel szükséges voltának megállapítását - rekeszrendszerknél valamivel bővebb osztályra: elsőrendű reakciókra Hearon oldotta meg 1953-ban [87, 125. old.], ennyiben tehát [183] 4.1. tétele nem tekinthető újnak. Másodrendű reakciókra a megoldást Korzhin és Zsabotyinszkij adta meg 1966-ban [206, 209, 210]. Mindezen szerzők folytonossági megfontolásokat használtak, és feltevésként felhasználták, hogy a kinetikai kezdeti érték problémák megoldása nemnegatív koordinátákkal bír.

Itt bebizonyítjuk azt, hogy a szóbanforgó feltétel elégséges is, a direkt-inverz feladatpárt teljes általános-



ságban oldjuk meg, kizárólag algebrai (sőt, inkább: aritmetikai) eszközöket használunk, és nem használjuk fel a megoldások nemnegativitását.

Ezután vázoljuk a felmerülő problémák néhány csoportját, és néhányat ezek közül meg is oldunk. Így

(i) vizsgáljuk a kinetikai differenciálegyenletek előfordulásának gyakoriságát a polinomiálisok között;

(ii) vizsgáljuk az indukáló mechanizmus egyértelműségét;

(iii) elégséges feltételt adunk 0 deficienciájú indukáló mechanizmus létezésére;

(iv) további egyértelműségi kérdésekre adunk választ elemi kombinatorikai eszközökkel;

(v) megvizsgáljuk bizonyos transzformációk hatását a kinetikai differenciálegyenletekre;

(vi) megállapítjuk, hogy alkalmas módon minden polinomiális differenciálegyenlet beágyazható egy kinetikaiba;

(vii) végül azzal a kérdéssel foglalkozunk, hogy mikor lehet egy kinetikai differenciálegyenlet gradiens típusú.

Idevonatkozó eredményeink egy részét a [85, 184] előadásokban és a [174, 175, 177] cikkekben közöltük. Az általánosított rekeszrendszerekre vonatkozó 2.3.6. pont [183] eredményeinek általánosítását tartalmazza.

Nem lesz itt szó a determinisztikus modell lehetséges tulajdonságai közötti kapcsolatok szisztematikus vizsgálatáról, amelyet - részben a szerkezetelmélet [32, 33] ösztönzésére - [51, 52]-ben kezdeményeztünk.

### 1.3. AZ ÖSSZETETT KÉMIAI REAKCIÓ SZTOCHASZTIKUS MODELLJE

Az utóbbi évtizedekben kitűnt, hogy kis rendszerek vizsgálatánál és egzotikus jelenségek (instabilitás, multistacionaritás) tanulmányozásánál, valamint a sebességi állandók meghatározásának leggyakorlatibb feladatánál [57, 178, 180] előnyösebb lehet az összetett kémiai reakciók determinisztikus modelljénél a sztochasztikus modell alkalmazása, amely figyelembe veszi a reakció véletlen jellegét, és a komponensek mennyiségének diszkrét voltát is.

Definiáljuk összetett kémiai reakciók sztochasztikus modelljét a Feinberg-Horn-Jackson-féle és a Volpert-féle megadás alapján. Mind a két megadás ugyanazt a vektoriális állapotterű, polinomiális tiszta ugró Markov-folyamatot definiálja, tehát a két megadás a sztochasztikus modell szempontjából is egyenértékű.

Megoldunk egy direkt-inverz feladatpárt: szükséges és elégséges feltételt adunk arra, hogy egy polinomiális ugró Markov-folyamat egy összetett kémiai reakció sztochasztikus modellje ( $\sim$ indukált infinitézimális operátora) legyen. Ezzel a direkt-inverz feladatpárral korábban tudomásunk szerint nem foglalkoztak.

Ezután dinamikai jellegű állításokat bizonyítunk: felírjuk a sztochasztikus modell jellemző mennyiségeire vonatkozó evolúciós egyenleteket, amelyek közül kiemeljük a 3.6. tételben kimondott és a generátorfüggvényre vonatkozó egyenleteket. Megmutatjuk, hogy a sztochasztikus modellből számolt feltételes várható sebesség megegyezik a determinisztikus kinetikai differenciálegyenlet jobboldalával. Kiszámítjuk a feltételes szórássebességet is.



Végül a stacionárius eloszlások vizsgálatára térünk rá. Medgyessy egy tételét általánosítva elégséges feltételt adunk arra, hogy egy összetett kémiai reakció stacionárius eloszlása egycsucsú legyen. A továbbiakban bizonyos reakcióosztályokon belül elégséges feltételt adunk arra, hogy a stacionárius eloszlás Poisson-eloszlás legyen. Ez a kérdés azért érdekes, mert fizikusok, vagy fizikai-kémikusok számára nyilvánvaló (ezt a megfelelő helyen idézetekkel fogjuk alátámasztani), hogy a stacionárius eloszlásnak Poisson-eloszlásnak kell lennie, míg matematikusok számára az nyilvánvaló, hogy a stacionárius eloszlás szinte sohasem lesz Poisson-eloszlás.

#### 1.4. ÖSSZEFÜGGÉSEK A KÉT MODELL KÖZÖTT

Ebben a fejezetben a címben jelzett témakör tömör összefoglalását adjuk, s ebbe ágyazzuk be saját eredményeinket, tehát a többi fejezettől eltérően járunk el.

A két modell kapcsolatát a legkorábbi időktől fogva vizsgálják. Kezdetben a sztochasztikus modell jóságát mérték azon - egyes, konkrét összetett kémiai reakciók esetén -, hogy mennyire van közel a megfelelő determinisztikus modellhez. Figyelembe véve, hogy a sztochasztikus modell az állapottér diszkrét voltát és a kémiai reakció véletlen jellegét sem hanyagolja el, ma inkább úgy fogalmazunk, hogy azt szeretnénk megtudni, hogy a determinisztikus modell milyen értelemben és mértékben nevezhető a megfelelő sztochasztikus modell jó közelítésének.

Rekeszrendszerekre, majd elsőrendű reakciókra kimutatták, hogy a két modell átlagban konzisztens, azaz a sztochasztikus modell várható értékére vonatkozó differenciál-

egyenlet megegyezik a determinisztikus modellel. Magasabbrendű reakciók esetén a sztochasztikus modell várható értékére vonatkozó differenciálegyenletből úgy kapjuk a determinisztikus modellt, hogy szorzatok várható értéke helyett a megfelelő várható értékek szorzatát vesszük.

Tetszőleges reakció esetén a feltételes várható sebesség megegyezik a determinisztikus sebességgel.

A két modell termodinamikai határértékben (azaz a részecskeszám és a térfogat növelése és a koncentrációk állandó szinten tartása esetén) megegyezik. A sztochasztikus ingadozása a determinisztikus körül Wiener-folyamattal jellemezhető. Érvényes tehát a nagy számok törvénye, a centrális határeloszlás-tétel és az invariancia-elv.

Egyensúlyban - az általánosan elterjedt nézettel szemben - nincs szoros korreláció a két modell között: nem igaz az, hogy az egyensúlyi pontok (vagy akár csak számuk) megfelelnek a stacionárius eloszlás csucsainak (csucsai számának).

### 1.5. ALKALMAZÁSOK

E helyen - talán kissé meghökkentő módon - nem másutt részletesen tárgyalt alkalmazásokat mutatunk be teljes terjedelmükben, vagy rövidítve. Célunk itt az, hogy megmutassuk néhány, alkalmazás közben felmerült feladat megoldását. Ezek a feladatok általában triviálisak és nélkülözhetetlenek; ilyenek megfogalmazásának és megoldásának véleményünk szerint rendkívül nagy - és általában elhallgatott - szerepe van a matematika alkalmazásainál.

Egy immunbiológiai feladat megoldását egy speciális esetben egy egyváltozós polinom gyökhelyeinek meghatározásá-

ra redukáljuk. (Ennek alapján konkrét számadatokkal valóban meg is határoztuk a gyökhelyeket.)

Két, rekeszrendszerekre vonatkozó feladatot oldunk meg: egy gyógyszerkinetikai feladat előkészítéseként bebizonyítjuk, hogy egy bizonyos rekeszrendszer három komponensének koncentráció-idő függvénye nem mehet át egy ponton; egy neurológiai probléma kapcsán pedig megmutatjuk, hogy ugyanabban a rekeszrendszerben az egyik komponens meredekségének paramétereitől független korlátja van.

Végül felvázolunk egy ötletet, amelynek segítségével hormon-receptor komplexek asszociációs állandójának hibája az irodalomban ismertnél általánosabb modellekre is meghatározható.

- . -

Önálló függelékekben soroltuk fel a dolgozatban használt és nem általánosan elterjedt jelöléseket, a determinisztikus reakciókinetika alapvető eredményeit, valamint az ugró Markov-folyamatokra vonatkozó definíciókat és tételeket.

Másik fejezetre való hivatkozáskor a fejezet sorszámát is feltüntetjük, így például a 2.14. tétel a 2. fejezet 14. tételét jelenti.



## 2. AZ ÖSSZETETT KÉMIAI REAKCIÓ DETERMINISZTIKUS MODELLJE

### 2.1. ALAPVETŐ JELÖLÉSEK ÉS DEFINÍCIÓK. AZ ÖSSZETETT KÉMIAI REAKCIÓ FEINBERG-HORN-JACKSON-FÉLE (FHJ) ÉS VOLPERT-FÉLE (V) MEGADÁSÁNAK EGYENÉRTÉKÜSÉGE

1. Definíció: FHJ-összetett kémiai reakciónak nevezzük az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{T}, \mathcal{R}, R \rangle$  objektumot, ahol

(i)  $\mathcal{S}$  egy  $M(\in \mathbb{N})$  elemű halmaz, elemeit kémiai komponenseknek nevezzük;

(ii)  $\mathcal{T} \subset \mathbb{N}_0$  egy  $N(\in \mathbb{N} \setminus \{1\})$  elemből álló halmaz, elemeit komplexeknek (vagy: félreakcióknak [140]) hívjuk;

(iii)  $\mathcal{R} \subset \mathcal{T} \times \mathcal{T}$  egy irreflexív reláció, amelyre

$$\forall y \in \mathcal{T} \exists y' \in \mathcal{T}: (y, y') \in \mathcal{R} \vee (y', y) \in \mathcal{R}$$

teljesül, elemei az elemi reakciók; ha  $(y', y) \in \mathcal{R}$ , akkor  $y'$  a termék-,  $y$  a reaktáns-komplex;

(iv)  $R: \mathcal{R} \rightarrow (\mathbb{R}_0^+)^{(\mathbb{R}_0^+)^{\mathcal{S}}}$  egy olyan függvény, amelyik mindegyik elemi reakcióhoz hozzárendeli az elemi reakció sebességét megadó függvényt, ez az FHJ-kinetika. Az  $(y', y) \in \mathcal{R}$  elemi reakció sebessége tehát  $[R(y', y)](\bar{c})$ , ha a komponensek koncentrációját megadó vektor  $\bar{c} \in (\mathbb{R}_0^+)^{\mathcal{S}}$ .

Az FHJ-összetett kémiai reakciók halmazát  $\mathcal{F}$ -fel jelöljük;  $(y', y) \in \mathcal{R}$  helyett időnként ezt írjuk:  $y \rightarrow y'$ .

1. Példa: Legyen

$$\mathcal{S} := \{X, Y, Z, V\}, \quad \mathcal{T} := \{y, y'y''\}, \quad \mathcal{R} := \{(y', y), (y'', y'), (y, y'')\},$$

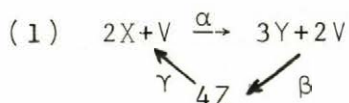
ahol

$$\begin{array}{llll}
 y(X)=2 & y(Y)=0 & y(Z)=0 & y(V)=1 \\
 y'(X)=0 & y'(Y)=3 & y'(Z)=0 & y'(V)=2 \\
 y''(X)=0 & y''(Y)=0 & y''(Z)=4 & y''(V)=0,
 \end{array}$$

továbbá legyen  $\alpha, \beta, \gamma \in \mathbb{R}^+$  és definiáljuk  $R$ -et a következőképpen:

$$\begin{aligned}
 [R(y', y)](\bar{c}) &= \alpha \bar{c}^y \\
 [R(y'', y')](\bar{c}) &= \beta \bar{c}^{y'} & (\bar{c} \in (\mathbb{R}_0^+)^S) \\
 [R(y, y'')](\bar{c}) &= \gamma \bar{c}^{y''}
 \end{aligned}$$

és  $R$  értéke minden más esetben 0. Ezt a reakciót hagyományosan ilyen alakban szokták felírni:



2. Definíció: Az  $f = \langle S, T, R, R \rangle \in \mathcal{F}$  FHJ-összetett kémiai reakció FHJ-mechanizmusa a  $g = \langle S, T, R \rangle$  objektum, FHJ-gráfja az  $R$  reláció gráfja. Ha  $R$  szimmetrikus, akkor azt mondjuk, hogy a  $g$  FHJ-mechanizmus (vagy, esetenként: az  $f$  FHJ-összetett kémiai reakció) reverzibilis, ha pedig tranzitív lezártja szimmetrikus, akkor gyengén reverzibilis [99, 109. old.].

1. Példa: (1. folytatás): A hagyományos alak megadása tehát az FHJ-gráf megadását jelenti. A példában szereplő reakció gyengén reverzibilis, de nem reverzibilis.

3. Definíció: Az  $f = \langle S, T, R, R \rangle \in \mathcal{F}$  FHJ-összetett kémiai reakció (indukált) FHJ-kinetikai differenciálegyenlete:

$$\dot{c}(t) = \sum_{(y', y) \in R} [R(y', y)](c(t)) \cdot (y' - y) \quad (t \in \mathcal{D}_c).$$

Az FHJ-kinetikai differenciálegyenlet  $t \rightarrow c(t)$  megoldása a koncentráció-idő függvény, értelmezési tartományának elemeit ugyanis időpontokként, értékkészletének elemeit koncentrációvektorokként interpretáljuk.

4. Definíció: Az  $f = \langle S, T, R, R \rangle \in \mathcal{F}$  FHJ-összetett kémiai reakció  $R$  FHJ-kinetikája tömeghatás-típusu, ha minden  $(y', y) \in \mathcal{R}$  elemi reakcióhoz van olyan (reakciósebességi állandónak nevezett)  $K(y', y) \in \mathbb{R}^+$  szám, amellyel

$$[R(y', y)](\bar{c}) = K(y', y) \bar{c}^y \quad (\bar{c} \in (\mathbb{R}_0^+)^S).$$

$$(K(y', y) := 0, \quad \text{ha } (y', y) \notin \mathcal{R}.)$$

A tömeghatás típusu FHJ-kinetikával rendelkező FHJ-összetett kémiai reakciók halmazát  $\mathcal{F}_m$ -mel fogjuk jelölni, magukat a reakciókat pedig  $\langle S, T, R, K \rangle$  alakban fogjuk megadni. Az egész dolgozatban tulnyomórészt tömeghatás típusu FHJ-kinetikával rendelkező reakciókkal fogunk foglalkozni; néhol utalunk az általánosítás lehetőségére. Ennek egyrészt az az oka, hogy a tömeghatás kinetika viszonylagosan egyszerű és kísérleti eredmények leírására jól alkalmazható, és ezért több mint 100 év óta szinte teljesen általánosan elterjedt Wilhelmy, valamint Guldberg és Waage nyomán (lásd erről például [46, 450.-452.old., 156, 15.old.]), másrészt pedig - s ez részben magyarázza is az első okot - kémiailag plauzibilis, egyszerű feltevések következményeként származtatható, amint azt az alábbi 6. megjegyzésben meg fogjuk mutatni.

1. Megjegyzés: Az  $f = \langle S, T, R, K \rangle \in \mathcal{F}_m$  tömeghatás típusu FHJ-kinetikával rendelkező FHJ-összetett kémiai reakció FHJ-kinetikai differenciálegyenlete:



$$(2) \quad \dot{c}(t) = \sum_{(y', y) \in \mathcal{Q}} K(y', y) c(t)^y (y' - y) \quad (t \in \mathcal{D}_c).$$

1. Példa (2. folytatás): Reakciónk tömeghatás típusu FHJ-kinetikával rendelkezik, FHJ-kinetikai differenciálegyenlete:

$$(3) \quad \begin{aligned} \dot{x}(t) &= -2\alpha x^2(t)v(t) + 2\gamma z^4(t) \\ \dot{y}(t) &= 3\alpha x^2(t)v(t) - 3\beta y^3(t)v^2(t) \\ \dot{z}(t) &= 4\beta y^3(t)v^2(t) - 4\gamma z^4(t) \\ \dot{v}(t) &= \alpha x^2(t)v(t) - 2\beta y^3(t)v^2(t) + \gamma z^4(t) \end{aligned}$$

feltéve, hogy bevezetjük a  $(c(t))(X) := x(t)$  s.i.t. rövidítéseket.

2. Megjegyzés: Itteni definícióink abban különböznek az irodalomban korábban szereplőktől (például akár a [183]-beliektől), hogy most nem sorszámozzuk meg a komponenseket és a komplexeket. Ez megfelel annak a szemléletnek, amely például a lineáris leképezéseket részesíti előnyben a mátrixukkal szemben. Végül is a komponensekhez kell hozzárendelni a  $c(t)$  koncentrációvektor koordinátáit, és ennek a hozzárendelésnek nem kell feltétlenül (mindig) a természetes számok valamely részhalmazának közbeiktatásával megvalósulnia. (Ez a megjegyzés W. Nolltól származik.)

Definiálunk még néhány, a későbbiekben használandó fogalmat.

5. Definíció: A  $g = \langle \mathcal{S}, \mathcal{T}, \mathcal{R} \rangle$  FHJ-mechanizmushoz tartozó sztöchiometriai tér:

$$S := \text{span}\{y' - y; (y', y) \in \mathcal{R}\}.$$

Tetszőleges  $D \in (\mathbb{R}_0^+)^{\mathcal{S}}$  esetén  $(D+S) \cap (\mathbb{R}_0^+)^{\mathcal{S}}$  a  $D$ -t tartalmazó reakciószimplex,  $(D+S) \cap (\mathbb{R}^+)^{\mathcal{S}}$  a  $D$ -t tartalmazó pozitív reakciószimplex. (Ezen fogalmak szemléletes jelentését mutatja a 2F.3. lemma.) Ha létezik olyan  $r \in (\mathbb{R}^+)^{\mathcal{S}}$  vektor, amelyik merőleges  $S$ -re, akkor  $g$  konzervatív, ha pedig létezik olyan  $r \in (\mathbb{R}^+)^{\mathcal{S}}$  vektor, amellyel

$$r^T(y' - y) \leq 0 \quad \forall (y', y) \in \mathcal{R}$$

akkor szubkonzervatív. A  $g$  mechanizmus deficienciája:

$$\delta := N - L - \dim S.$$

ahol  $L$   $\mathcal{R}$  gráfja összefüggő komponenseinek (a láncosztályoknak) a száma. ( $\delta$  egy alkalmasan definiált altér dimenziója lévén [65, 192. old, 72, 93. old.] mindig nemnegatív.) Az  $y \in \mathcal{T}$  komplex tartójának a

$$\text{supp } y := \{m \in \mathcal{S}; y(m) \in \mathbb{N}\}$$

halmazt, (vagyis azon komponensek halmazát, amelyek pozitív együtthatóval szerepelnek  $y$ -ban), hosszának pedig az

$$\mathcal{L}(y) := \sum_{m \in M}^* y(m)$$

számot nevezzük.



1. Példa (3. folytatás): Az egyes komplexek tartója tehát:

$$\text{supp } y = \{X, V\}, \text{ supp } y' = \{Y, V\}, \text{ supp } y'' = \{Z\};$$

hosszuk pedig:

$$\mathcal{L}(y) = 3, \mathcal{L}(y') = 5, \mathcal{L}(y'') = 4.$$

Ez a példa a kémiai alkalmazások szempontjából éppen a szereplő komplexek hossza miatt nem reális, ugyanis szokás szerint csak legfeljebb 2 (ritkán 3) hosszúságú komplexeket engednek meg (például a klasszikus alapokon nyugvó [166] összefoglaló majdnem kizárólag csak ilyeneket tárgyal) arra hivatkozva, hogy a páros ütközések lehetségesek, a hármas ütközések nagyon kevésbé valószínűek, a többszörös ütközések pedig gyakorlatilag kizártak [46, 548. old.]. A matematikai tárgyalásban viszont ez a megszorítás a legtöbbször semmilyen előnyt nem jelent, ezért nem fogjuk használni. (Hasonlót mondhatunk általában a kozervativitásról is.)

Most megadjuk az összetett kémiai reakció Volperttől származó definícióját.

6. Definíció: V-összetett kémiai reakciónak nevezzük az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), w \rangle$  objektumot, ahol

(i)  $\mathcal{S}$  és  $\mathcal{R}$  egy-egy  $M$ , illetve  $R(M, R \in \mathbb{N})$  elemű, egymástól diszjunkt halmaz, elemeiket kémiai komponenseknek, illetve elemi reakcióknak hívjuk;

(ii)  $(\alpha, \beta) \in (\mathbb{N}_0 \times \mathbb{N}_0)^{\mathcal{S} \times \mathcal{R}}$  egy függvény, értékei a sztöchiometriai együtthatók;

(iii)  $w: \mathcal{R} \rightarrow \mathcal{R}(\mathcal{R}^{\mathcal{S}})$  egy olyan függvény, amelyik mindegyik elemi reakcióhoz hozzárendeli az elemi reakció sebességét megadó függvényt, ez a V-kinetika. (A koncentrációkra vonatkozó analóg megjegyzés itt is érvényes.)

A V-összetett kémiai reakciók halmazát  $\mathcal{V}$ -vel jelöljük.

7. Definíció: A  $v = \langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), w \rangle \in \mathcal{V}$  V-összetett kémiai reakció V-mechanizmusa az  $u = \langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta) \rangle$  objektum, V-gráfja pedig az az irányított, többszörös élű páros gráf, amelynek két ponthalmaza  $\mathcal{S}$  és  $\mathcal{R}$ ; az  $\mathcal{S}$  pontjaiból  $\mathcal{R}$  pontjaiba, illetve  $\mathcal{R}$  pontjaiból  $\mathcal{S}$  pontjaiba vezető irányított élek számát pedig

$$\alpha: \mathcal{S} \times \mathcal{R} \rightarrow \mathbb{N}_0 \quad \text{és} \quad \beta: \mathcal{S} \times \mathcal{R} \rightarrow \mathbb{N}_0$$

adja meg.

8. Definíció: A  $v = \langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), w \rangle \in \mathcal{V}$  V-összetett kémiai reakció (indukált) V-kinetikai differenciálegyenlete:

$$\dot{c}(t) = \sum_{r \in \mathcal{R}} (\beta(., r) - \alpha(., r)) w(r)(c(t)) \quad (t \in \mathcal{D}_c).$$

A V-kinetikai differenciálegyenlet és az FHJ-kinetikai differenciálegyenlet is jól tükrözi a homogén reakciókinetika alapfeltevését, amely szerint az egyes elemi reakciókból eredő hatások összeadódnak, az elemi reakciók között kereszt-hatás nincs. (Ld. pl. [64, 4. old.]).

9. Definíció: A  $v = \langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), w \rangle \in \mathcal{V}$  V-összetett kémiai reakció V-kinetikája tömeghatás típusu, ha minden  $r \in \mathcal{R}$ -hez van olyan (reakciósebességi állandónak nevezett)  $k(r) \in \mathbb{R}^+$  szám, amellyel minden  $\bar{c} \in \mathbb{R}^{\mathcal{S}}$  esetén

$$w(r)(\bar{c}) = k(r) \bar{c}^{\alpha(\cdot, r)}.$$

A tömeghatás típusu V-kinetikával rendelkező V-összetett kémiai reakciók halmazát  $\mathcal{V}_m$ -mel fogjuk jelölni, magukat a reakciókat pedig  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  alakban fogjuk megadni ( $k \in (\mathbb{R}^+)^{\mathcal{R}}$ ).

2. Példa: A  $v = \langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle \in \mathcal{V}_m$  tömeghatás típusu V-kinetikával rendelkező V-összetett kémiai reakció  $r \in \mathcal{R}$  elemi reakcióját szokásosan így írják fel:

$$\sum_{m \in \mathcal{S}} \alpha(m, r) m \xrightarrow{k(r)} \sum_{m \in \mathcal{S}} \beta(m, r) m,$$

és azt mondják, hogy ebben az elemi reakcióban az  $m \in \mathcal{S}$  kémiai komponensből  $\alpha(m, r)$  számú fogy és  $\beta(m, r)$  számú keletkezik. A  $k(r)$  pozitív szám az elemi reakció sebességére jellemző, ha értéke nagyobb, akkor az elemi reakció gyorsabban, ha kisebb, akkor lassabban játszódik le.

1. Példa (4. folytatás): Ahhoz, hogy az (1) FHJ-összetett kémiai reakciót egy  $\langle \mathcal{S}', \mathcal{R}', (\alpha', \beta'), k \rangle$  V-összetett kémiai reakciónak tekinthessük, legyen:

$$\mathcal{S}' := \mathcal{S}; \quad \mathcal{R}' := \{1, 2, 3\}; \quad k(1) := \alpha, \quad k(2) := \beta, \quad k(3) := \gamma;$$



$\alpha'(X,1)=2$	$\alpha'(Y,1)=0$	$\alpha'(Z,1)=0$	$\alpha'(V,1)=1$
$\alpha'(X,2)=0$	$\alpha'(Y,2)=3$	$\alpha'(Z,2)=0$	$\alpha'(V,2)=2$
$\alpha'(X,3)=0$	$\alpha'(Y,3)=0$	$\alpha'(Z,3)=4$	$\alpha'(V,3)=0$
$\beta'(X,1)=0$	$\beta'(Y,1)=3$	$\beta'(Z,1)=0$	$\beta'(V,1)=2$
$\beta'(X,2)=0$	$\beta'(Y,2)=0$	$\beta'(Z,2)=4$	$\beta'(V,2)=0$
$\beta'(X,3)=2$	$\beta'(Y,3)=0$	$\beta'(Z,3)=0$	$\beta'(V,3)=1$

3. Megjegyzés: A  $v = \langle S, R, (\alpha, \beta), k \rangle \in \mathcal{V}_m$  tömeghatás típusu V-kinetikával rendelkező V-összetett kémiai reakció V-kinetikai differenciálegyenlete:

$$(4) \quad \dot{c}(t) = \sum_{r \in R} (\beta(.,r) - \alpha(.,r)) k(r) c(t)^{\alpha(.,r)} \quad (t \in \mathcal{D}_c).$$

Most pontosan megfogalmazzuk, hogy mit értünk a kétféle megadási mód egyenértékűségén. Erre azért van szükség, mert mindkét megadási mód elterjedt.

1. Tétel: Tetszőleges:  $v = \langle S, R, (\alpha, \beta), k \rangle \in \mathcal{V}$  V-összetett kémiai reakcióhoz létezik olyan  $f = \langle S, T, R', K \rangle \in \mathcal{F}$  FHJ-összetett kémiai reakció, amelynek az FHJ-kinetikai differenciálegyenlete megegyezik  $v$  V-kinetikai differenciálegyenletével.

Bizonyítás: Előállítunk egy ilyen  $f$ -et. Legyen

$$\mathcal{T} := \{\alpha(.,r); r \in R\} \cup \{\beta(.,r); r \in R\},$$

továbbá legyenek az  $R' \subset \mathcal{T} \times \mathcal{T}$  reláció elemei éppen azok az  $(y', y)$  párok, amelyekhez létezik olyan  $\rho(y', y) \in R$  elem, valamint  $\alpha(., \rho(y', y))$  és  $\beta(., \rho(y', y)) \in \mathbb{N}_0^S$  függvény, amelyekkel



$$y = \alpha(., \rho(y', y)) \quad \text{és} \quad y' = \beta(., \rho(y', y)).$$

Az ilyen  $(y', y) \in \mathcal{R}'$  párokra legyen

$$R(y', y) := w(\rho(y', y)) \quad (\text{azaz } R|_{\mathcal{R}'} := w \circ \rho),$$

és legyen  $R$  értéke egyébként 0.

Az így előállított  $f \in \mathcal{F}$  FHJ-összetett kémiai reakció FHJ-kinetikai differenciálegyenlete azonos  $v$  V-kinetikai differenciálegyenletével, amint azt egyszerű számolás mutatja. Az is nyilvánvaló, hogy ha  $v \in \mathcal{U}_m$ , akkor  $f \in \mathcal{F}_m$ .

4. Megjegyzés: Bár (2) jobboldala csak nemnegatív koncentrációvektorok esetén van értelmezve, (4) pedig tetszőleges koncentrációvektorok esetén, az ebből fakadó látszólagos különbségtől tömeghatás kinetika esetén nyilvánvalóan eltekinthetünk, mivel a 2.F.2. tétel szerint egy V-kinetikai differenciálegyenlet megoldásai nemnegatív kezdeti feltételek mellett nemnegatívak maradnak.

2. Tétel: Tetszőleges  $f = \langle \mathcal{S}, \mathcal{T}, \mathcal{R}, K \rangle \in \mathcal{F}$  FHJ-összetett kémiai reakcióhoz létezik olyan  $v = \langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle \in \mathcal{V}$  V-összetett kémiai reakció, amelynek V-kinetikai differenciálegyenlete megegyezik  $f$  FHJ-kinetikai differenciálegyenletével.

Bizonyítás: Előállítunk egy ilyen  $v$ -t, Legyen

$$\alpha(., (y', y)) := y \quad \text{és} \quad \beta(., (y', y)) := y',$$

és legyen

$$w((y', y)) := R(y', y) \quad ((y', y) \in \mathcal{R}).$$

Az így előállított  $v \in \mathcal{V}$  V-mechanizmus V-kinetikai differenciálegyenlete azonos f F<sub>HJ</sub>-kinetikai differenciálegyenletével, amint azt egyszerű számolás mutatja. Az is nyilvánvaló, hogy ha  $f \in \mathcal{F}_m$ , akkor  $v \in \mathcal{V}_m$ . -

5. Megjegyzés: Ha  $\varphi$  jelöli az 1. tételben leirt,  $\mathcal{V}$ -ről,  $\mathcal{F}$ -be vivő leképezést,  $\psi$  pedig a 2. tételben leirt,  $\mathcal{F}$ -ről  $\mathcal{V}$ -be vivő leképezést, akkor

$$\psi \circ \varphi = \text{id}_{\mathcal{V}} \quad \text{és} \quad \varphi \circ \psi = \text{id}_{\mathcal{F}}.$$

Alkalmas - természetes - feltevések mellett  $\varphi$ , illetve  $\psi$  már csak egyértelműen a fent megadott lehet.

Az eddigiek alapján a továbbiakban legtöbbször csak (összetett kémiai) reakcióról, mechanizmusról, kinetikáról, kinetikai differenciálegyenletről (ez utóbbi helyett esetleg determinisztikus modellről) fogunk beszélni, és esetenként változtatjuk a leírási módokat.

E szakasz befejezéseként megmutatjuk, hogy milyen plauzibilis kémiai feltevések következményeként juthatunk a tömeghatás típusu kinetika bevezetéséhez (Vö: [181, 243. old.]). Mig tehát Guldbergnál és Waagenál a "kinetikus tömeghatás törvény" (és a tömeghatás törvény is) megfigyeléseken alapuló természeti törvény, a modern formális reakciókinetikában általában a konstitutív reláció szerepét játssza, nálunk pedig egyszerűbbnek látszó feltevések következményeként adódik.

6. Megjegyzés: Legyen  $a, b \in \mathbb{R}_0^+$ ;  $a < b$ . Tegyük fel, hogy az  $\langle S, T, R, R \rangle \in \mathcal{F}$  összetett kémiai reakcióban a komponensek koncentrációját a nyílt  $(a, b) \subset \mathbb{R}_0^+$  intervallumon definiált  $c: (a, b) \rightarrow (\mathbb{R}_0^+)$  függvény írja le, és tegyük fel, hogy az  $y \rightarrow y'$  elemi reakció által a  $(t, t+\tau) \subset (a, b)$  intervallumban

okozott koncentrációváltozást egy  $\Omega: (\mathbb{R}_0^+)^S \times \mathbb{N}_0^S \times (0, b-a) \rightarrow (\mathbb{R}_0^+)$  függvény adja meg:

$$c(t+\tau) - c(t) = \Omega(c(t), y, \tau) \cdot (y' - y) + o(\tau) \quad (\tau \rightarrow 0),$$

amely  $\Omega$  függvény minden változójában monoton nemcsökkenő, és kielégíti az alábbi függvényegyenleteket:

$$\Omega(\bar{c}_1 \odot \bar{c}_2, y, \tau) = \Omega(\bar{c}_1, y, \tau) \cdot \Omega(\bar{c}_2, y, \tau)$$

$$\Omega(\bar{c}, y_1 + y_2, \tau) = \Omega(\bar{c}, y_1, \tau) \cdot \Omega(\bar{c}, y_2, \tau)$$

$$\Omega(\bar{c}, y, \tau_1 + \tau_2) = \Omega(\bar{c}, y, \tau_1) \cdot \Omega(\bar{c}, y, \tau_2)$$

$$(\bar{c}, \bar{c}_1, \bar{c}_2 \in (\mathbb{R}_0^+)^S; y, y_1, y_2 \in \mathbb{N}_0^S; \tau, \tau_1, \tau_2, \tau_1 + \tau_2 \in (0, b-a))$$

(• definícióját lásd az 1. függelékben.) Az első függvényegyenlet annak általánosítását fogalmazza meg, hogy az

$$X + Y \rightarrow Z$$

reakció sebessége az  $X$  és az  $Y$  komponens koncentrációjával is egyenesen arányos, míg a harmadik függvényegyenlet a kis időtartamoktól való additív függést fejezi ki. A második egyenletnek nincs szemléletes fizikai tartalma. Ezekből a feltételekből következik, hogy ha  $\mathbb{R}_\Omega \neq \{0\}$ , akkor létezik olyan  $k \in \mathbb{R}^+$  szám, amellyel

$$\Omega(\bar{c}, y, \tau) = k \bar{c}^y \tau \quad (\bar{c} \in (\mathbb{R}_0^+)^S, y \in \mathbb{N}_0^S, \tau \in (0, b-a))$$

(lásd például [1]).



## 2.2. DIREKT ÉS INVERZ FELADATOK

A reakciókinetika feladatainak tulnyomó többsége megfogalmazható az alábbi általános sémával. Legyen  $\mathcal{F}$  az összetett kémiai reakciók halmaza, és legyen  $A$  és  $B$  nemüres halmaz. Tekintsük a következő diagramot:

$$\mathcal{F} \xrightarrow{\Phi} \mathcal{F}(\mathbb{R} \times A) \xrightarrow{\Psi} B.$$

Itt  $f \in \mathcal{F}$  fejezi ki az összetett kémiai reakció strukturáját,  $\Phi(f)$  írja le a reakcióban végbemenő folyamat dinamikáját, és  $\Psi$  adja meg a folyamatból származtatott mennyiségeket.

Egy feladat direkt feladat, ha adott  $f \in \mathcal{F}$ ,  $A, B, \Phi$  és  $\Psi$ , és  $\Phi(f)$ -et, vagy  $\Psi(\Phi(f))$ -et keressük.

Egy feladat inverz feladat, ha  $A, B, \Phi, \Psi$  és  $\Phi(f)$ , vagy  $\Psi(\Phi(f))$  adott, és  $f$ -et keressük, vagy  $\mathcal{F}$ -nek egy olyan részhalmazát, amelyik tartalmazza  $f$ -et.

Direkt feladatot oldunk meg például akkor, amikor kinetikai differenciálegyenletek megoldását határozzuk meg analitikusan, vagy numerikusan, vagy a megoldások kvalitatív tulajdonságait vizsgáljuk (ilyenkor tudniillik kijelöljük

$\mathcal{F}(\mathbb{R} \times A)$  egy olyan részhalmazát, ahova  $\Phi(f)$  eshet), vagy amikor egy összetett kémiai reakció sztochasztikus modelljét szimuláljuk [53, 54, 84, 160, 161, 182].

A direkt feladatok minden lépésének megoldása az inverz feladatok megoldását szolgálja: a formális reakciókinetika alkalmazhatósága végső soron abban áll, hogy segítségével mért adatokból következtetéseket vonhatunk le valamilyen (nem feltétlenül kémiai) folyamat mechanizmusára vonatkozóan.

A legfontosabb és legnépszerűbb inverz feladat a reakciósebességi állandók becslése [23, 102]. (Ennek egy alkal-



mazását mutatja be [149].) Ebben az esetben  $\Phi$  a kinetikai differenciálegyenlet megoldását az összetett kémiai reakcióhoz hozzárendelő függvény,  $\Psi \circ \Phi$  pedig egy megoldáshoz hozzárendeli annak diszkrét időpontokban felvett, hibával terhelt értékeit. Ilyenkor például kijelöljük  $\mathcal{F}$ -nek egy azonos mechanizmussal bíró összetett kémiai reakciókból álló rész-halmazát, és ezek közül akarjuk azt kiválasztani, amelyikből számítva a kinetikai differenciálegyenlet megoldását, ez a mérési adatoktól a lehető legkevesbé tér el (például négyzetes középben). Mivel a megoldás a sebességi állandóknak nemlineáris függvénye, ezért az általános feladat végleges megoldása numerikus és statisztikai szempontból (a globális optimum meghatározhatatlansága és a becsült paraméterértékek statisztikai jellemzése híján) teljesen reménytelennek tűnik. (Lásd azonban [38]-at!) Ráadásul a sebességi állandók fizikai szempontból csak akkor értelmesek, ha univerzálisak, azaz, ha egy elemi reakció sebességi állandója tetszőleges összetett kémiai reakcióból becsülve ugyanakkorának adódik.

Egy részprobléma itt a minimalizálandó célfüggvény paraméterek szerinti deriváltjának kiszámítása; [104]-ben arra adtunk módszert, hogy rekeszrendszerek esetén hogyan lehet ezt analitikusan (értsd: nem numerikusan) elvégezni.

Itt elsősorban azzal a speciális direkt-inverz feladatpárral foglalkozunk, amely a kinetikai differenciálegyenletek jellemzését jelenti a polinomiális differenciálegyenletek halmazán belül. Felvetünk, illetve - esetleg csak részben - megválaszolunk néhány ehhez csatlakozó kérdést is.

Végül megjegyezzük, hogy az inverz feladatra adott általános definíciónk összhangban van a reakciókinetikában használt elnevezéssel [47, 154. old.; 102, 1., 102., 152., 187., 211. old.; 181, 303-307. old.; 213], valamint a többi természettudományban, illetve a matematika más fejezeteiben használt elnevezésekkel [3, 8. old.; 4, 107; 110, 79. és

228. old.; 144; 152, 34.old.; 165; 201;202; 203].

## 2.3. POLINOMIÁLIS DIFFERENCIÁLEGYENLETEK, KINETIKAI DIFFERENCIÁLEGYENLETEK, KINETIKAI KEZDETI ÉRTÉK PROBLÉMÁK

### 2.3.1. Polinomiális és kinetikai differenciálegyenletek

10. Definíció: Legyen  $M, Q \in \mathbb{N}$ . Azt mondjuk, hogy a  $P: \mathbb{R}^M \rightarrow \mathbb{R}^Q$  függvény  $(M, Q)$ -polinom, ha minden  $m \in M^*$ ,  $q \in Q^*$  és  $\bar{c}_1, \bar{c}_2, \dots, \bar{c}_{m-1}, \bar{c}_{m+1}, \dots, \bar{c}_M \in \mathbb{R}$  esetén a

$$pr_q \circ P(\bar{c}_1, \bar{c}_2, \dots, \bar{c}_{m-1}, \cdot, \bar{c}_{m+1}, \dots, \bar{c}_M): \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$$

függvény polinom.

7. Megjegyzés: Ha tehát  $P(M, Q)$ -polinom, akkor léteznek olyan

$$(5) \quad I_1, I_2, \dots, I_Q; J_1, J_2, \dots, J_Q \in \mathbb{N}_0$$

és

$$(6) \quad \psi_i^q \in \mathbb{R}^+, y_i^q \in \mathbb{N}_0^M \quad (i \in I_q^*, q \in Q^*)$$

$$(7) \quad \mu_i^q \in \mathbb{R}^+, z_i^q \in \mathbb{N}_0^M \quad (i \in J_q^*, q \in Q^*)$$

paraméterek, amelyek közül az  $y_i^q$  és  $z_i^q$  vektorok (amelyeket kitevővektornak hívnak) rögzített  $q \in Q^*$  mellett páronként különböznek ( $i \in I_q^*, j \in J_q^*$ ) és amelyekkel minden  $\bar{c} \in \mathbb{R}^M$  és  $q \in Q^*$  esetén (az üres összeget a szokásnak megfelelően 0-nak véve):

$$pr_q(P(\bar{c})) = \sum_{i \in I_q^*} \psi_i^q \bar{c}^{y_i^q} - \sum_{i \in J_q^*} \mu_i^q \bar{c}^{z_i^q}.$$

Más szavakkal tehát  $P$  minden koordinátafüggvénye minden változójában polinom.

Ez a definíció különbözik Hille és Phillips [91, XXVI. fej.] definíciójától. - Itt elsősorban  $(M, M)$ -polinomokkal és - a sztochasztikus modellnél -  $(M, 1)$ -polinomokkal lesz dolgunk.

3. Tétel: Tetszőleges  $\langle S, \mathcal{T}, \mathcal{R}, K \rangle$  összetett kémiai reakció indukált kinetikai differenciálegyenlete

$$(8) \quad \dot{c} = P \circ c$$

alaku, ahol  $P$  olyan  $(M, M)$ -polinom (illetve annak  $(\mathbb{R}_0^+)^M$ -re vett leszűkitése, v.ö. a 4. megjegyzéssel), amelynek paramétereire a 7. megjegyzés jelöléseivel

$$\forall m \in M^* [J_m \in \mathbb{N} \rightarrow (\forall i \in J_m^* \text{ pr}_m(z_i^m) \in \mathbb{N})]$$

teljesül. (Most is:  $M := |S|$ .)

Bizonyítás: Először is megjegyezzük, hogy itt - és időnként a későbbiekben is - azonosítjuk  $\mathbb{R}^S$  elemeit  $\mathbb{R}^M$  elemeivel.

Induljunk ki (2)-ből, akkor azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} (\dot{c}(t))(m) &= \sum_{(y', y) \in \mathcal{R}} K(y', y) c(t)^y y'(m) - \\ &- \sum_{\substack{y \in \mathcal{T} \\ (y', y) \in \mathcal{R}}} y(m) c(t)^y \sum_{y' \in \mathcal{T}} K(y', y). \end{aligned}$$

Itt  $c(t)^y$  együtthatója a második tagban pontosan akkor különbözik 0-tól, ha  $\sum_{y' \in \mathcal{T}} K(y', y) \in \mathbb{R}^+$  és  $y(m) \in \mathbb{N}$  egyszerre teljesül.-



3. Példa: [130, 135. old.]: Az

$$\dot{x} = -\sigma x + \sigma y$$

$$\dot{y} = rx - y - xz \quad (\sigma, r, b \in \mathbb{R}^+)$$

$$\dot{z} = xy - bz$$

Lorenz-egyenlet nem rendelkezik a tételben szereplő tulajdonsággal a 2. sorban szereplő  $-xz$  tag miatt. A szóban forgó tulajdonság szemléletesen azt fejezi ki, hogy ha egy kémiai komponens fogy egy elemi reakcióban, akkor kell, hogy résztvegyen benne. Ha ez a tulajdonság egy polinomiális differenciálegyenlet  $P$  jobboldalára fennáll, akkor azt mondjuk, hogy  $P$  koordinátafüggvényei között nincs negatív keresztthatás (vagy: nemnegatív keresztthatás van). Most megmutatjuk, hogy a negatív keresztthatás hiánya elegendő feltétele is annak, hogy egy polinomiális differenciálegyenlet indukált kinetikai differenciálegyenletnek legyen tekinthető.

4. Tétel: Legyen  $M \in \mathbb{N}$ , és tegyük fel hogy a  $P(M, M)$ -polinom koordinátafüggvényei között nemnegatív keresztthatás áll fenn, és legyenek  $P$  paraméterei az (5) - (7)-ben megadottak. Ekkor létezik olyan tömeghatás kinetikájú összetett kémiai reakció, amelynek (8) az indukált kinetikai differenciálegyenlete.

8. Megjegyzés: Ezek után a 3. és 4. tételben szereplő feltételt kielégítő polinomiális differenciálegyenleteket kinetikai differenciálegyenleteknek, a megfelelő polinomot pedig kinetikai polinomoknak fogjuk nevezni.

A tétel bizonyítása: Megadunk egy olyan  $\langle S, \mathcal{T}, \mathcal{R}, K \rangle$  összetett kémiai reakciót, amelynek (8) az indukált kine-



tikai differenciálegyenlete. Konstrukciónk egy egyértelműen meghatározott reakcióhoz vezet, ezt a továbbiakban a (8)-hoz tartozó kanonikus reakciónak nevezzük.

Legyen a szerkesztendő összetett kémiai reakciónak  $M$  komponense: legyen  $S$  tetszőleges  $M$  elemű halmaz. Legyenek a komplexek:

$$y_i^m, y_i^m + e_m \quad (i \in I_m^*, m \in M^*);$$

$$z_i^m, z_i^m - e_m \quad (i \in J_m^*, m \in M^*).$$

(Itt egyes vektorok esetleg többször is szerepelnek;  $e_m \in \mathbb{R}^M$  természetes bázisának  $m$ -edik eleme.  $y_i^m \in \mathbb{R}^M$ -et azonosítjuk  $\mathbb{R}^S$  megfelelő elemével, s ugyanezt tesszük a többi vektorral is.) A nemnegatív keresztthatás miatt  $z_i^m - e_m$  minden koordinátája nemnegatív egész szám. Legyenek az elemi reakciók

$$y_i^m \xrightarrow{\psi_i^m} y_i^m + e_m; \quad z_i^m \xrightarrow{\mu_i^m} z_i^m - e_m;$$

ahol az elemi reakciót jelképező nyíl fölé irtuk a megfelelő sebességi állandót a szokással megegyezően. Könnyen verifikálható, hogy ennek a reakciónak az indukált kinetikai differenciálegyenlete (8), ahol a  $P$  polinom paraméterei azonosak a 7. megjegyzésben szereplőkkel.-

**9. Megjegyzés:** Tekintsük a következő feltételt: minden  $m \in M^*$  és minden  $\bar{c}_1, \bar{c}_2, \dots, \bar{c}_{m-1}, \bar{c}_{m+1}, \dots, \bar{c}_M \in \mathbb{R}_0^+$  esetén

$$\text{pr}_m \circ P(\bar{c}_1, \bar{c}_2, \dots, \bar{c}_{m-1}, 0, \bar{c}_{m+1}, \dots, \bar{c}_M) \geq 0.$$

Nyilvánvaló, hogy ez a feltétel még nem feltétlenül tömeghatás kinetika esetén is szükséges feltétele a nemnegatív kereszthatás fennállásának. Az, hogy még tömeghatás kinetika esetében sem elégséges, az alábbi példából látható [68]:

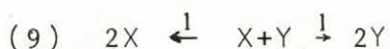
$$\begin{aligned}\dot{c}_1 &= c_2 + c_2^2 - 2c_2c_3 + c_3^2 \\ \dot{c}_2 &= 0 \\ \dot{c}_3 &= 0\end{aligned}$$

10. Megjegyzés: A kinetikai differenciálegyenletek másik, az 1.2. szakaszban elsőként említett jellemzését a 2.3.5. pontban fogjuk megadni.

#### 2.3.2. További problémák

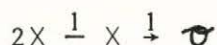
Két egyéb szempontból is tanulságos példán megmutatjuk, hogy kinetikai differenciálegyenlethez sohasem lehet egyértelműen még mechanizmust sem rendelni.

4. Példa: [68]: A



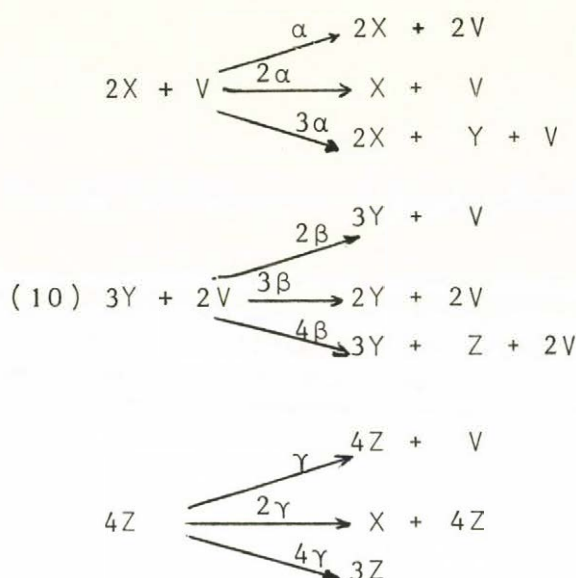
Összetett kémiai reakció tetszőleges összetett kémiai reakcióhoz hozzávehető, anélkül, hogy az utóbbi kinetikai differenciálegyenlete megváltoznék.

(Megjegyzendő viszont, hogy már az az egyszerűbb reakció is, amelyikben Y-t állandó szinten tartott külső komponensnek tekintjük, tehát a



reakció is megkülönböztethető az egyetlen reakciót sem tartalmazó üres összetett kémiai reakciótól, ha sztochasztikus modelljét tekintjük. Ekkor ugyanis  $X$  darabszámának szórása  $+\infty$ -hez tart, ha az idő  $+\infty$ -hez tart [49, 74. oldal].

5. Példa: A (3) differenciálegyenlethez tartozó kanonikus reakció:



Másrészt (3) indukált kinetikai differenciálegyenlete az (1) reakciónak is. Ez a reakció gyengén reverzibilis, konzervatív és deficienciája 0; ennél fogva alkalmazható rá a zéró deficiencia tétel (2.F.6. tétel). Ezek az állítások mutatják meg a 3. és a 4. tétel jelentőségét a matematikus számára: nem ismerünk ugyanis másik olyan, nemlineáris differenciálegyenletekre vonatkozó általános tételt, amiből a (3) egyenlet megoldásainak a zéró deficiencia tételből eredő sajátosságai egyszerűen következnenek.

Ebből a példából az is kitűnik, hogy a kanonikus mechanizmus nem a legegyszerűbb, és nem is minimális semmilyen értelemben. Legfőbb előnye, hogy gyorsan, algoritmikusan



megkonstruálható.

Az itt felmerülő kérdések néhány csoportja:

(i) Nem tulságosan erős megszorítás-e a nemnegatív keresztthatás fennállása abban az értelemben, hogy egy véletlenszerűen kiválasztott polinomiális differenciálegyenlet általában nem kinetikai? Egyáltalán, milyen sok kinetikai differenciálegyenlet van a polinomiálisok között?

(ii) Az egyszerűbb kezelhetőség kedvéért jó lenne olyan indukáló összetett kémiai reakciót találni, amelynek mechanizmusa minimális számú komplexet, elemi reakciót, láncosztályt, stb.-t tartalmaz. Milyen észszerű feltevések mellett létezik, illetve egyértelmű egy ilyen minimális mechanizmus?

(iii) Kereshetjük a reakciót egy adott - kémiailag fontos - tulajdonsággal rendelkező reakció-osztályon belül. Ilyen tulajdonság lehet a (szub)konzervativitás (a kanonikus reakció mindig nemkonzervatív!), a (gyenge) reverzibilitás, a deficiencia 0 volta, a V-gráf aciklikussága stb. Mikor létezik egy adott differenciálegyenlethez olyan indukáló reakció, amelyik egy adott osztályba tartozik, mikor egyértelmű ez a reakció, vagy, ha nem egyértelmű, akkor mennyire nem?

(Ilyen feladatok megoldásához használhatók [198] eredményei.)

(iv) Hasonló, de bonyolultabb problémákhoz jutunk, ha csak a differenciálegyenlet "lényeges" részét tekintjük.

(v) Kaphatunk-e alkalmas transzformációval nem-kinetikai differenciálegyenletből kinetikait?

Az alábbiakban a fenti felsorolás sorrendjének megfelelően pontosan megfogalmazunk néhány olyan kérdést, amelyre a választ is meg tudjuk adni.

### 2.3.3. A kinetikai differenciálegyenletek sűrűségéről

Többféleképpen - több valóságos helyzetnek megfelelően (vö. [151, 66. old.]) - definiáljuk és kiszámítjuk annak a valószínűségét, hogy egy "véletlenszerűen" kiválasztott polinomiális differenciálegyenlet kinetikai. Legyen  $M \in \mathbb{N}$  és legyen  $P \neq 0$   $(M, M)$ -polinom a 7. megjegyzésben megadott paraméterekkel ( $Q := M$ )! Ez a polinom - s így a

$$\dot{c} = P \circ c$$

differenciálegyenlet is - rögzített  $\psi_i^m (i \in I_m^*, m \in M^*)$  és  $\mu_i^m (i \in J_m^*, m \in M^*)$  együtthatók és rögzített  $y_i^m (i \in I_m^*, m \in M^*)$  kitevővektorok esetén azonosítható az

$$x := (z_1^1, \dots, z_{J_1}^1, \dots, z_1^M, \dots, z_{J_M}^M) \in \mathbb{N}_0^T$$

ponttal, ahol  $T := M \cdot \sum_{m \in M^*} J_m \in \mathbb{N}$ .

**11. Definíció:** A fenti jelölések mellett a kinetikai differenciálegyenletek 1. típusu sűrűségének nevezzük a következő számot:

$$\rho^1 := \lim_{\epsilon \rightarrow +\infty} \frac{|\{x \in C_T(0, \epsilon); x \text{ kinetikai}\}|}{|\{x \in C_T(0, \epsilon); x \text{ polinomiális}\}|}.$$

**5. Tétel:** A kinetikai differenciálegyenletek 1. típusu sűrűsége 1.

**Bizonyítás:** A bevezetett jelölésekkel

$$\begin{aligned}
 \rho^1 &= \lim_{\epsilon \rightarrow +\infty} \frac{|\{x \in C_T(0, \epsilon); \quad x \text{ kinetikai}\}|}{|\{x \in C_T(0, \epsilon); \quad x \text{ polinomiális}\}|} \\
 &= \lim_{\epsilon \rightarrow +\infty} \frac{|\{x \in C_T(0, \epsilon); \forall m \in M^* \forall i \in J_m^* (pr_m(z_i^m) \in \mathbb{N} \wedge \forall j \in J_m^* (i \neq j \rightarrow z_i^m \neq z_j^m))\}|}{|\{x \in C_T(0, \epsilon); \forall m \in M^* \forall i, j \in J_m^* (i \neq j \rightarrow z_i^m \neq z_j^m)\}|} \\
 &= \lim_{\epsilon \rightarrow +\infty} \frac{\prod_{m \in M^*} \prod_{i \in J_m^*} (\epsilon - i + 1) \cdot \prod_{m \in M^*} \left[ \prod_{i \in J_m^*} (\epsilon - i + 2) \right]^{M-1}}{\prod_{m \in M^*} \left[ \prod_{i \in J_m^*} (\epsilon - i + 2) \right]^M} = \\
 &= \lim_{\epsilon \rightarrow +\infty} \prod_{m \in M^*} \frac{\epsilon + 1 - J_m}{\epsilon + 1} = 1. -
 \end{aligned}$$

Most térjünk át az együtthatók véletlenszerű megválasztására. Legyen  $M \in \mathbb{N}$  és legyen most a  $P \neq 0$   $(M, M)$ -polinom olyan, hogy

$$pr_m(P(\bar{c})) = \sum_{i \in I_m^*} \phi_i^m \bar{c}^{y_i^m} \quad (\bar{c} \in \mathbb{R}^M, m \in M^*),$$

ahol

$$I_m \in \mathbb{N}_0, \quad \phi_i^m \in \mathbb{R}, \quad y_i^m \in \mathbb{N}_0^M, \quad y_i^m \neq y_j^m$$

$$(i, j \in I_m^*; i \neq j, m \in M^*).$$



Ez a polinom - s így a

$$\dot{c} = P \circ c$$

differentiálegyenlet is - rögzített kitevővektorok esetén azonosítható az

$$x = (\psi_1^1, \dots, \psi_{I_1^*}^1, \dots, \psi_1^M, \dots, \psi_{I_M^*}^M) \in T$$

ponttal, ahol

$$T = \sum_{m \in M^*} I_m \in \mathbb{N}.$$

12. Definíció: A fenti jelölések mellett, és feltéve, hogy a kitevővektorok közül  $U \in T_0^*$  számára teljesül, hogy

$$(11) \text{ pr}_m(y_i^m) = 0,$$

a kinetikai differenciálegyenletek 2. típusu, feltételes sűrűségének nevezzük a

$$\rho_U^2 = \lim_{\epsilon \rightarrow +\infty} \frac{\lambda_T(\{x \in S_T(0, \epsilon); x \text{ kinetikai, } U \text{ számú kitevőre teljesül (11)}\})}{\lambda_T(S_T(0, \epsilon))}$$

számot.

1. Lemma: Legyen  $T \in \mathbb{N}$ ,  $U \in T_0^*$ . Azon kinetikai differenciálegyenletek 2. típusu, feltételes sűrűsége, amelyeknél  $U$  számára teljesül (11):

$$\rho_U^2 = \frac{1}{2} U.$$

Bizonyítás: Legyen  $i_1, i_2, \dots, i_U \in T_o^*$  páronként különböző.  
Akkor szimmetriaokok miatt

$$(12) \frac{\lambda_T(\{x \in S_T(0, \epsilon); x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_U} \in \mathbb{R}_o^+\})}{\lambda_T(S_T(0, \epsilon))} = \frac{1}{2}.$$

tehát a (12) baloldalán álló tört határértéke is  $\frac{1}{2}U$ , ha  $\epsilon \rightarrow +\infty$ . -

$\rho_U^2$  értéke tehát kizárólag  $U$ -tól függ. Ezt a számot tekinthetjük azon esemény feltételes valószínűségének, hogy egy  $x \in \mathbb{R}^T$  ( $T \in \mathbb{N}$ ,  $T \geq U$  tetszőleges, rögzített szám) pont kinetikai, feltéve, hogy a rögzített kitevővektorok közül  $U$  számura teljesül (11). Határozzuk meg a feltételnek, vagyis annak az eseménynek a  $\tau_{T,U}$  valószínűségét, hogy  $U$  számú kitevővektor közül  $T$  számura teljesül (11)!

2. Lemma: A fenti jelölések mellett

$$\tau_{T,U} = 0.$$

Bizonyítás:

$$\tau_{T,U} = \lim_{\epsilon \rightarrow +\infty} \sum_{1 \leq j_1 < \dots < j_U \leq T} \frac{\prod_{u \in U^*} [(\epsilon+1) \dots (\epsilon - I_{j_u})]^M}{\prod_{u \in U^*} (\epsilon - I_{j_u})}$$

$$\left\{ \prod_{m \in M^*} [(\epsilon+1) \epsilon \dots (\epsilon - I_m)]^M \right\}^A = 0. -$$

6. Tétel: A fenti jelölések mellett

$$\rho^2 := \sum_{U \in T} \rho_U^2 \tau_{T,U} = 0. -$$

Az itt definiált  $\rho^2$  számot nevezhetjük a kinetikai differenciálegyenletek 2. típusu sűrűségének. - Az eddigiekből nyilvánvaló, hogy ha a kitevővektorokat is és az együtthatókat is "véletlenszerűen" választjuk meg, akkor a kinetikai differenciálegyenletek ilymódon számított - 3. típusunak nevezhető - sűrűsége szintén 0.

#### 2.3.4. Egyértelműségi kérdések

A (9) összetett kémiai reakció indukált kinetikai differenciálegyenletének jobboldala a 0 (2,2)-polinom. Ez reverzibilis, sőt gyengén reverzibilis mechanizmus esetén nem fordulhat elő.

7. Tétel: Gyengén reverzibilis összetett kémiai reakció indukált kinetikai differenciálegyenletének a jobboldala nem lehet a 0 polinom.

Bizonyítás: Legyen az  $\langle S, T, R, K \rangle$  reakció sztöchiometriai altere  $S$ , és legyen e mechanizmus indukált kinetikai differenciálegyenlete

$$\dot{c} = P \circ c.$$

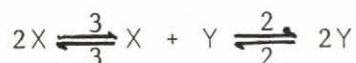
Akkor [72, 90. old.]

$$S' := \text{span}(R_p) = S,$$

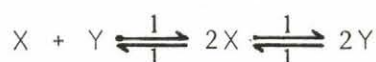


viszont  $\dim S \geq 1$  miatt  $S'$  nem állhat csak a 0 vektorból.-

6. Példa: A



és az



összetett kémiai reakció indukált kinetikai differenciálegyenlete egyaránt:

$$\dot{x} = -\dot{y} = -3x^2 + xy + 2y^2$$

Ez a példa azt mutatja, hogy az viszont nem igaz, hogy egy kinetikai differenciálegyenletet csak egy összetett kémiai reakció indukálhat (vagy: csak azonos mechanizmusúak indukálhatnak), még a reverzibilis és konzervatív reakciók osztályán belül sem. A reverzibilitást és a konzervativitást további tulajdonságokkal kiegészítve már kaphatunk elégséges feltételt az egyértelműsége [140].

2.3.5. Elégséges feltétel nulla deficienciájú indukáló összetett kémiai reakció létezésére

13. Definíció: [174]: Az  $\langle S, T, R \rangle$  mechanizmus általánosított rekeszrendszer, ha

$$(i) \quad \forall m \in S \exists! y(m) \in T: m \in \text{supp } y(m)$$

és

$$(ii) \quad \forall y \in S \mid \text{supp } y \mid \leq 1.$$

11. Megjegyzés: Más szavakkal: minden komponens (itt azt is szokás mondani, hogy: rekesz) pontosan egy komplexben szerepel és minden komplex legfeljebb egy komponenst tartalmaz, az elemi reakciók tehát csak az alábbi típusok valamelyikébe tartozhatnak:

$$(13) \quad y^m \omega_m \xrightarrow{k_{im}} y^i \omega_i,$$

$$(14) \quad y^m \omega_m \xrightarrow{k_{om}} 0,$$

$$(15) \quad 0 \xrightarrow{k_{om}} y^m \omega_m,$$

ahol  $m, i \in S$ ;  $m \neq i$ ;  $y^m, y^i \in \mathbb{N}$ ;  $\omega_m$  pedig  $\mathbb{R}^S$  természetes bázisának  $m$ -edik eleme:

$$\omega_m(m') := \delta_{m m'} \quad (m, m' \in S),$$

és  $y^0 := 0$ . Itt  $y(m) := y^m \omega_m$  és  $y(0) := y^0$  és az  $M+1$ -edik  $y^0$  komplexet nulladiknak tekintjük.

Ha egy általánosított rekeszrendszerben csak (13) típusu reakciók vannak, akkor az zárt, ha vannak benne (14), illetve (15) típusúak is, akkor szigorúan félig nyílt, illetve szigorúan nyílt.

Az általánosított rekeszrendszer fogalmából úgy jutunk a rekeszrendszer széles körben elterjedt (lásd például [87, 88, 102, 211]) fogalmához, ha kikötjük, hogy minden komplex hossza legfeljebb 1.

8. Tétel: [174]: Általánosított rekeszrendszer deficienciája 0.

Bizonyítás: Tegyük fel először, hogy a láncosztályok száma 1. Ekkor a sztöchiometriai tér dimenziója megegyezik egy, az FHJ-gráfot kifeszítő fa éleinek számával, ha tehát a komplexek számát  $N$  jelöli, akkor  $N-1$ -gyel, így tehát  $\delta = N-1-(N-1)=0$ .

Az általános esetben legyen a láncosztályok száma  $L \in \mathbb{N}$ , és legyen az  $\ell$ -edik ( $\ell \in L^*$ ) láncosztályban lévő komplexek száma  $N_\ell$ . Ekkor az  $S$  sztöchiometriai tér az  $S_1, S_2, \dots, S_L$  alterek direkt összege, ahol az indexezés úgy választható, hogy  $\dim S_\ell = N_\ell - 1$  álljon. Ennélfogva

$$N = \sum_{\ell \in L^*} N_\ell, \quad \dim S = \sum_{\ell \in L^*} \dim S_\ell,$$

és így  $\delta = 0$ .-

12. Megjegyzés: Ha egy általánosított rekeszrendszer  $V$ -gráfjának többszörös éleit egyszeresekkel helyettesítjük, akkor lényegében éppen az FHJ-gráfját kapjuk. Azt mondhatjuk tehát, hogy a gráf szerkezetét tekintve két szélsőséges esetben tudjuk biztosan, hogy a reakció "szabályosan" viselkedik: a gyengén reverzibilis esetben (a 8. tétel és a 2.F.6. tétel alapján) és az aciklikus esetben (a 2.F.5. tétel alapján).

13. Megjegyzés: A 8. tétel bizonyításában csak azt használtuk ki, hogy a komplexek - eltekintve az esetleg előforduló üres komplextől - lineárisan függetlenek, v.ö. [99, 95. old.]. Ennek egy elégséges feltétele az, hogy

$$(16) \quad \langle y'; y \rangle = 0$$

minden  $(y', y) \in \mathcal{R}$  esetén (ahol  $\langle \cdot; \cdot \rangle$  az  $\mathbb{R}^S$ -beli skalárszorzatot jelöli); (16) pedig éppen az autokatalízis és az autoinhibíció (vö. [18]) egy speciális fajtájának kizárását jelenti.



14. Megjegyzés: A háromféle típusu általánosított rekeszrendszer indukált kinetikai differenciálegyenlete (2) vagy (4) specializálásával:

(i) zárt általánosított rekeszrendszeré:

$$(17) \quad \dot{c}_i(t) = \left( - \sum_{j \in M^*} k_{ji} \right) y^i (c_i(t))^{y^i} + y^i \sum_{j \in M^*} k_{ij} (c_j(t))^{y^j}$$

(ii) szigoruan félig nyílt általánosított rekeszrendszeré:

$$(18) \quad \dot{c}_i(t) = \left( - \sum_{j \in M_o^*} k_{ji} \right) y^i (c_i(t))^{y^i} + y^i \sum_{j \in M^*} k_{ij} (c_j(t))^{y^j}$$

$$(\exists i \in M^*, k_{oi} \in \mathbb{R}^+),$$

(iii) szigoruan nyílt általánosított rekeszrendszeré:

$$(19) \quad \dot{c}_i(t) = \left( - \sum_{j \in M_o^*} k_{ji} \right) y^i (c_i(t))^{y^i} + y^i \sum_{j \in M^*} k_{ij} (c_j(t))^{y^j} + k_{io}$$

$$(\exists i \in M^* : k_{io} \in \mathbb{R}^+),$$

ahol mindvégig:

$$i \in M^*, t \in D_c, k_{ij} \in \mathbb{R}_o^+, y^j \in \mathbb{N}, (i, j \in M_o^*).$$

15. Megjegyzés: Személetesen: zárt az általánosított rekeszrendszer, ha a külvilágból nem lép be anyag a rendszerbe, és a külvilágba nem lép ki anyag a rendszerből. Szigoruan félig nyílt általánosított rekeszrendszerbe nem kerül anyag a külvilágból, de a rendszerből távozik anyag a külvilágba. Szigoruan nyílt általánosított rekeszrendszerbe

lép be anyag a külvilágból, és a rendszerből távozh<sup>at</sup> anyag a külvilágba.

Most megmutatjuk, hogy ha egy kinetikai differenciálegyenlet jobboldala egyváltozós egytagok összege, akkor - egy kiegészítő feltétel teljesülése esetén, és csak akkor - az egyenlethez létezik nulla deficienciájú indukáló mechanizmus (t.i. általánosított rekeszrendszer).

### 9. Tétel: A

$$(20) \quad \dot{c}_i(t) = \sum_{j \in M^*} a_{ij}(c_j(t))^{y_j} + b_i \quad (i \in M^*, t \in \mathcal{D}_c)$$

differenciálegyenlethez (ahol minden  $i, j \in M^*$  esetén  $y_i \in \mathbb{N}$ ;

$a_{ij}, b_i \in \mathbb{R}$ ) akkor és csak akkor létezik  $M$  rekeszből álló

(i) zárt,

(ii) szigorúan félig nyílt, illetve

(iii) szigorúan nyílt

indukáló általánosított rekeszrendszer, ha

(i)

$$(21) \quad b_i = 0; -a_{ii}, a_{ij}, \beta_i := - \sum_{j \in M^*} a_{ji} / y_j^j \in \mathbb{R}_0^+; a_{ii} = \beta_i y_i$$

(ii)

$$(22) \quad b_i = 0; -a_{ii}, a_{ij}, \beta_i \in \mathbb{R}_0^+; a_{ii} \leq \beta_i y_i \quad \exists i: a_{ii} < \beta_i y_i$$

(iii)

$$(23) \quad b_i, -a_{ii}, a_{ij}, \beta_i \in \mathbb{R}_0^+; a_{ii} \leq \beta_i y_i; \exists i: b_i \in \mathbb{R}^+$$

(mindvégig  $i, j \in M^*, i \neq j$ ).

Bizonyítás: A feltételek szükségessége következik a (17)-(19) egyenletek alakjából. Elégségességük bizonyítására megszerkesztünk egy-egy indukáló általánosított rekeszrendszert. Ez az általánosított rekeszrendszer általában különbözni fog a (20)-hoz rendelt kanonikus összetett kémiai reakciótól.

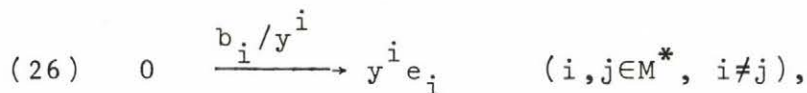
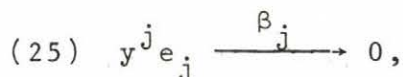
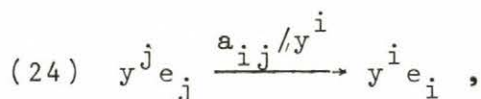
Legyen a konstruálandó mechanizmusnak  $M$  komponense, legyen  $\mathcal{S} := M^*$ , és legyenek a komplexek:

$$y(m) := y^m e_m \quad (m \in M^*).$$

(ahol  $e_m \in \mathbb{R}^M$  természetes bázisának  $m$ -edik eleme), és - a (ii) és (iii) esetben -

$$y(0) := 0.$$

Legyenek az elemi reakciók:



ahol a megfelelő sebességi állandókat az elemi reakciókat jelképezőnyil fölé irtuk. (24)-(26) természetesen úgy értendő, hogy ha egy elemi reakció sebességi állandója 0, akkor az el is hagyható.



Az így definiált összetett kémiai reakció az (i) esetben zárt, a (ii) esetben szigorúan félig nyílt, a (iii) esetben pedig szigorúan nyílt általánosított rekeszrendszer, indukált kinetikai differenciálegyenlete pedig nyilvánvalóan éppen (20).-

Megadtuk tehát annak szükséges és elégséges feltételét, hogy mikor létezik a (20) differenciálegyenlethez indukáló általánosított rekeszrendszer. Bizonyos, nem lényegesen különböző általánosított rekeszrendszereket, illetve differenciálegyenleteket érdemes azonban azonosaknak tekinteni. Ezt fogjuk tenni a következő pontban, s így megoldunk egy, a 2.3.2. pontban megfogalmazott, (iv)-hez tartozó problémát.

#### 2.3.6. Általánosított rekeszrendszerek inverz feladatáról

Szükségünk van néhány további definícióra és lemmára. (Itt igyekszünk követni a [183] dolgozat szerkezetét; az itt következő eredmények az ottaniak általánosításai.)

##### 2.3.6.1. Ekvivalens általánosított rekeszrendszerek és ekvivalens differenciálegyenletek

**14. Definíció:** Egy általánosított rekeszrendszer  $m \in \mathbb{S}$  komponensét, amelyre

(i)  $k_{im} = 0 (i \in M_o^*)$ , az általánosított rekeszrendszer elsőrendű végpontjának nevezzük, és az ilyenek számát  $R_1$ -gyel jelöljük;

(ii)  $k_{om} \in \mathbb{R}^+$ , az általánosított rekeszrendszer másodrendű végpontjának nevezzük, és az ilyenek számát  $R_2$ -vel jelöljük;

(iii)  $k_{m0} \in \mathbb{R}^+$ , a rekeszrendszer belépési pontjainak nevezzük, és az ilyenek számát  $R_3$ -mal jelöljük. (Most a 11. Megjegyzéshez hasonlóan  $y(m)$ -nek azt a komplexet nevezzük, amelyik éppen az  $m$  komponenst tartalmazza,  $y(0)$  pedig az üres komplex.)

16. Megjegyzés: Nyilvánvaló, hogy  $R_1$  egyenlő a  $K$  mátrix nulla oszlopvektorainak számával,  $R_2$  egyenlő  $K$  nulladik sora pozitív elemeinek számával, és  $R_3$  egyenlő  $K$  nulladik oszlopa pozitív elemeinek számával.

15. Definíció: Egy általánosított rekeszrendszer magja az az általánosított rekeszrendszer, amelyet az eredetiből az összes elsőrendű végpont elhagyásával kapunk, azaz az elemi reakciókban az összes elsőrendű végpont helyébe az üres komplexet írjuk.

16. Definíció: Egy (20) alakú differenciálegyenlet magja az a differenciálegyenlet, amelyet az  $(a_{ij})_{i,j \in M^*}$  mátrix nulla oszlopaival azonos indexű változók elhagyásával nyerünk.

3. Lemma: Egy általánosított rekeszrendszer magjának differenciálegyenlete magja az általánosított rekeszrendszer differenciálegyenletének.-

Két ekvivalenciarelációt definiálunk:

17. Definíció: Két (20) alakú differenciálegyenletet (két általánosított rekeszrendszert) ekvivalensnek nevezünk, ha magjuk azonos.

4. Lemma: Tekintsünk egy  $M$  rekeszből álló, zárt általánosított rekeszrendszert, amelyben  $R_1$  számú elsőrendű végpont van! Ehhez  $\binom{R_1}{K_1}$  számú olyan, vele ekvivalens, szigorúan félig nyílt általánosított rekeszrendszer létezik, amelyet az eredetiből  $K_1$  számú,  $(K_1 \in R_1^*)$  elsőrendű végpont elhagyásával kapunk. (Egy komponens elhagyásán az őt tartalmazó komplexnek az üres komplexszel való helyettesítését értjük.) Az új általánosított rekeszrendszer indukált kinetikai differenciálegyenletének jobboldala egy  $(M-K_1, M-K_1)$ -polinom.

Bizonyítás: Ha egy zárt általánosított rekeszrendszer elsőrendű végpontját elhagyjuk, az eredetivel ekvivalens, szigorúan félig nyílt általánosított rekeszrendszert kapunk. Az  $R_1$  számú elsőrendű végpont közül  $\binom{R_1}{K_1}$ -féleképpen választhatjuk ki a  $K_1$  számú elhagyandó végső rekeszt.-

5. Lemma: Tekintsünk egy  $M$  rekeszből álló szigorúan félig nyílt általánosított rekeszrendszert, amelyben  $R_2$  számú másodrendű végpont van! Ehhez

$$(27) \quad F(R_2, K_2) := \sum_{K_2 \in K_2^*} \binom{K_2}{k} (-1)^{K_2 - k} \binom{R_2}{k}$$

$$(R_2 \in M_0^*, K_2 \in R_2^*)$$

számú olyan, vele ekvivalens, zárt általánosított rekeszrendszer létezik, amelyet az eredetiből úgy kapunk, hogy a másodrendű végpontokat elsőrendű végpont hozzátételével megszüntetjük összesen  $K_2$  fajta további rekesz felhasználásával. Az új általánosított rekeszrendszer indukált kinetikai differenciálegyenletének jobboldala egy  $(M+K_2, M+K_2)$ -polinom.



**Bizonyítás:**  $K_2$  számú rekeszt kell hozzáilleszteniünk  $R_2$  számú másodrendű végponthoz úgy, hogy mindegyik rekeszt felhasználjuk. A logikai szitaformulát fogjuk alkalmazni a lemma bizonyítására. (Lásd például [131, 2.2.(b) Feladat].) Legyen  $S$  bizonyos objektumok véges halmaza, és (egy rögzített  $k \in \mathbb{N}$  mellett)  $T_1, T_2, \dots, T_k \subset S$  tulajdonságok (azaz, ha  $s \in T_i$ ,  $i \in K^*$ , akkor azt mondjuk, hogy  $s$  rendelkezik az  $i$ -edik tulajdonsággal). Legyen tetszőleges  $A \subset S$  esetén  $\bar{A} := S \setminus A$ . Ekkor

$$(28) \quad \left| \bigcap_{i \in K^*} \bar{T}_i \right| = |S| - \sum_{i \in K^*} |T_i| + \sum_{\substack{i, j \in K^* \\ i \neq j}} |T_i \cap T_j| - \dots + (-1)^k \left| \bigcap_{i \in K^*} T_i \right|.$$

Tekintsük most az  $M$  rekesztből álló szigorúan félig nyílt rendszert! Kiszámítjuk azon esemény  $F(R_2, K_2)$ -vel jelölt gyakoriságát, hogy az  $R_2$  számú másodrendű végpont mindegyikéhez illesztünk rekeszt, és mind a  $K_2$  fajta új rekeszt felhasználjuk. Legyen a szitaformulában szereplő  $S$  halmaz azon általánosított rekeszrendszerek halmaza, amelyekben az  $R_2$  számú másodrendű végpont közül bizonyosakhoz hozzáillesztettünk a  $K_2$  számú új rekesz közül bizonyosakat. Mondjuk azt, hogy egy általánosított rekeszrendszer rendelkezik az  $i$ -edik tulajdonsággal (vagy: eleme  $T_i$ -nek), ha az összes másodrendű végpontjához illesztettünk új rekeszt, de csak  $K_2 - 1$  számú új rekeszt használtunk fel, az  $(M+i)$ -ediket nem. Ekkor

$$(29) \quad F(R_2, K_2) = \left| \bigcap_{i \in K_2^*} \bar{T}_i \right| = K_2^{R_2} - \sum_{i \in K_2^*} |T_i| + \sum_{\substack{i, j \in K_2^* \\ i \neq j}} |T_i \cap T_j| - \dots \\ + (-1)^{K_2} \left| \bigcap_{i \in K_2^*} T_i \right|,$$

ahol

$$(30) \quad \left| \bigcap_{j \in K} T_{i,j} \right| = (K_2 - k)^{R_2} \quad (k \in K_2^*),$$

és itt a jobboldal értéke csak  $k$ -től függ. Ha (29)-et és (30)-at összevetjük, akkor egyszerű átalakítások révén (27)-hez juthatunk.-

17. Megjegyzés: (27) speciális esete a következő összefüggés (vö. [131, 2.4. Feladat]):

$$(31) \quad F(R_2, R_2) = R_2! = \sum_{k \in R_2^*} \binom{R_2}{k} (-1)^{R_2 - k} R_2^k.$$

6. Lemma: Tekintsünk egy  $M$  rekeszből álló, szigorúan félig nyílt általánosított rekeszrendszert, amelyben  $R_i$  számú  $i$ -edrendű végpont van ( $i=1, 2$ ;  $R_i \in M_0^*$ )! Ehhez

$$\binom{R_1}{K_1} \binom{R_2}{J} F(J, K_2)$$

$$(K_1 \in (R_1)_0^*; J \in [R_2 - (1 - \text{sign} K_1)]^*; K_2 \in J^*)$$

számu olyan, vele ekvivalens, szigorúan félig nyílt általánosított rekeszrendszer létezik, amelyet úgy kapunk, hogy  $K_1$  elsőrendű végpontot elhagyunk, és  $K_2$  új rekeszt illesztünk  $J$  számú rögzített másodrendű végponthoz. Az új általánosított rekeszrendszer indukált kinetikai differenciálegyenletének jobboldala egy  $(M + K_2 - K_1, M + K_2 - K_1)$ - polinom.

Bizonyítás: Az állítások  $K_1 \in \mathbb{N}$  esetén az előző két lemmából következnek. Ha  $K_1 = 0$ , vagyis, ha egyetlen rekeszt sem hagyunk el, akkor  $J \leq R_2 - 1$ , mivel, ha ugyanakkor  $J = R_2$  volna, azaz minden másodrendű végponthoz illesztենék új rekeszt, zárt általánosított rekeszrendszert kapnánk. Az eredeti és az új általánosított rekeszrendszer magja közös, tehát ekvivalensek.-

7. Lemma: Tekintsünk egy  $M$  rekeszből álló, szigoruan nyílt általánosított rekeszrendszert! Legyen

$$K_1 \in (R_1)_0^*; J \in R_2^*; K_2 \in J^*,$$

és jelentésük legyen ugyanaz, mint az előzőekben! Ekkor létezik hozzá

$$\binom{R_1}{K_1} \binom{R_2}{J} F(J, K_2)$$

számu, vele ekvivalens, szigoruan nyílt általánosított rekeszrendszer, amelynek indukált kinetikai differenciálegyenlete jobboldalán  $(M+K_2-K_1, M+K_2-K_1)$ -polinom áll.

Bizonyítás: Az állítás az előző lemmákból következik. A  $K_1=0$ ,  $J=R_2$  esetet most nem kell kihagynunk, mert egy szigoruan nyílt általánosított rekeszrendszer akkor is szigoruan nyílt marad, ha másodrendű végpontjainak számát 0-ra csökkentjük.-

8. Lemma: Tegyük fel, hogy az előző négy lemma megfelelő feltételei teljesülnek egy zárt, szigoruan félig nyílt, illetve szigoruan nyílt általánosított rekeszrendszerre! Ekkor  $K_1$ ,  $K_2$ , illetve  $J$  összes lehetséges értékére egy  $M$  rekeszből álló

(i) zárt általánosított rekeszrendszerből összesen

$$E(R_1) := 2^{R_1-1}$$

számu olyan szigoruan félig nyílt általánosított rekeszrendszert;



(ii) szigoruan félig nyilt általánosított rekeszrendszerekből összesen

$$G(R_2) := \sum_{K_2 \in R_2^*} F(R_2, K_2)$$

számu olyan zárt általánosított rekeszrendszert;

(iii) szigoruan félig nyilt általánosított rekeszrendszerekből összesen

$$H(R_1, R_2) := 2^{R_1} \sum_{J \in R_2^*} \binom{R_2}{J} G(J) - G(R_2)$$

számu, olyan szigoruan félig nyilt általánosított rekeszrendszert;

(iv) szigoruan nyilt általánosított rekeszrendszerből összesen

$$J(R_1, R_2) := H(R_1, R_2) + G(R_2) = 2^{R_1} \sum_{J \in R_2^*} \binom{R_2}{J} G(J)$$

számu, olyan szigoruan nyilt általánosított rekeszrendszert kaphatunk, amely ekvivalens az eredetivel.

#### Bizonyítás:

(i) A 4. lemmát alkalmazva kapjuk:

$$E(R_1) = \sum_{K_1 \in R_1^*} \binom{R_1}{K_1} = 2^{R_1-1}.$$

(ii) Összegezzük az 5. lemmában kapott eredményt  $K_2$  összes lehetséges értékére.

(iii) Összegezzük a 6. lemmában kapott eredményt, és vegyük figyelembe, hogy ha  $K_1=0$ , akkor  $J \leq R_2-1$ :

$$\begin{aligned}
 & \sum_{K_1 \in (R_1)_0^*} \sum_{J \in R_2^*} \sum_{K_2 \in J^*} \binom{R_2}{J} \binom{R_1}{K_1} F(J, K_2) - G(R_2) = \\
 & = \sum_{K_1 \in (R_1)_0^*} \sum_{J \in R_2^*} G(J) \binom{R_2}{J} \binom{R_1}{K_1} - G(R_2) = \\
 & = 2^{R_1} \sum_{J \in R_2^*} \binom{R_2}{J} G(J) - G(R_2) .-
 \end{aligned}$$

(iv) Összegezzük a 7. lemmában kapott eredményt:

$$\sum_{K_1 \in (R_1)_0^*} \sum_{J \in R_2^*} \sum_{K_2 \in J^*} \binom{R_1}{K_1} \binom{R_2}{J} F(J, K_2) = 2^{R_1} \sum_{J \in R_2^*} \binom{R_2}{J} G(J) .-$$

18. Megjegyzés: Másféle átmenet az általánosított rekeszrendszerek különféle típusai között nincs, tehát például szigorúan nyiltból nem kaphatunk vele ekvivalens zártat, s.i.t.

#### 2.3.6.2. indukáló ekvivalens általánosított rekeszrendszerek lezámítása

Megtettük a szükséges előkészületeket ahhoz, hogy válaszoljunk arra a kérdésre, hogy a (20) differenciálegyenlethez hány olyan általánosított rekeszrendszer van, amelynek "lényegében" ez az indukált kinetikai differenciálegyenlete.

10. Tétel: Tegyük fel, hogy a (20) differenciálegyenlet jobboldalán szereplő együtthatókra teljesül (21)! Ekkor a 9. Tétel bizonyításában definiált,  $M$  rekeszből álló általánosított rekeszrendszeren kívül még  $2^{R_1}-1$  olyan szigorúan félig nyílt általánosított rekeszrendszer létezik, amely  $M-K_1$  ( $K_1 \in R_1^*$ ) rekeszből áll, és amelynek indukált kinetikai differenciálegyenlete ekvivalens az eredeti differenciálegyenlettel.

Bizonyítás: Az állítás a 9. tétel (i) pontjából; a 8. lemma (i) pontjából és a 17. definíció felhasználásával - a 3. lemmából következik.-

11. Tétel: Tegyük fel, hogy a (20) differenciálegyenlet jobboldalán szereplő együtthatókra teljesül (22)! Ekkor a 9. tétel bizonyításában definiált,  $M$  rekeszből álló általánosított rekeszrendszeren kívül még  $G(R_2)$  számú olyan zárt általánosított rekeszrendszer létezik, amely  $M+K_2$  ( $K_2 \in R_2^*$ ) rekeszből áll, és amelynek indukált kinetikai differenciálegyenlete ekvivalens az eredeti differenciálegyenlettel.

Bizonyítás: Az állítás a 9. tétel (ii) pontjából, a 8. lemma (ii) pontjából, és - a 17. definíció felhasználásával - a 3. lemmából következik.-

12. Tétel: Tegyük fel, hogy a (20) differenciálegyenlet jobboldalán szereplő együtthatókra teljesül (22)! Ekkor a 9. tétel bizonyításában definiált,  $M$  rekeszből álló általánosított rekeszrendszeren kívül még  $H(R_1, R_2)$  számú olyan zárt általánosított rekeszrendszer létezik, amely  $M+K_2-K_1$  ( $K_1 \in (R_1)_0^*$ ,  $K_2 \in R_2^*$ ) rekeszből áll, és amelynek indukált kinetikai differenciálegyenlete ekvivalens az eredeti differenciálegyenlettel.



Bizonyítás: Az állítás a 9. tétel (ii) pontjából, a 8. lemma (iii) pontjából, és - a 17. definíció felhasználásával - a 3. lemmából következik.

13. Tétel: Tegyük fel, hogy a (20) differenciálegyenlet jobboldalán szereplő együtthatókra teljesül (23)! Ekkor a 9. tétel bizonyításában definiált,  $M$  rekeszből álló általánosított rekeszrendszeren kívül még  $J(R_1, R_2)$  számu olyan zárt általánosított rekeszrendszer létezik, amely  $M+K_2-K_1$  ( $K_1 \in (R_1)_0^*$ ,  $K_2 \in R_2^*$ ) rekeszből áll, és amelynek indukált kinetikai differenciálegyenlete ekvivalens az eredeti differenciálegyenlettel.

Bizonyítás: Az állítás a 9. tétel (iii) pontjából, a 8. lemma (iv) pontjából, és - a 17. definíció felhasználásával - a 3. lemmából következik. -

#### 2.3.6.3. Példák

7. Példa: Tegyük fel, hogy illesztés eredményeképpen az alábbi differenciálegyenletet kaptuk [104, 266. old.]:

$$(32) \quad \begin{aligned} \dot{c}_1 &= -p_2 c_1 + p_1 c_2 \\ \dot{c}_2 &= p_2 c_1 - (p_1 + p_3) c_2 \\ \dot{c}_3 &= p_3 c_2 - p_4 c_3 \\ \dot{c}_4 &= p_4 c_3 \end{aligned}$$

Ehhez a 9. tétel az alábbi zárt rekeszrendszert rendel-  
li:

$$(33) \quad e_1 \xrightleftharpoons[p_1]{p_2} e_2 \xrightarrow{p_3} e_3 \xrightarrow{p_4} e_4.$$

Itt  $M=4$  és  $R_1=1$ . (33)-ból  $2^{R_1-1}=1$  szigoruan félig nyilt rekeszrendszer nyerhető:

$$(34) \quad e_1 \xrightleftharpoons[p_1]{p_2} e_2 \xrightarrow{p_3} e_3 \longrightarrow 0.$$

A (32) differenciálegyenlet magja az első három (skalár) egyenletből áll, a (33) rekeszrendszer magja a (34) rekeszrendszer.

8. Példa: Tekintsük az alábbi szigoruan félig nyilt általánosított rekeszrendszert:

$$(35) \quad \begin{array}{ccccccccc} e_1 & \xleftarrow{2} & e_2 & \xleftarrow{3} & e_3 & \xleftarrow{4} & e_4 & \xrightarrow{3} & e_5 & \xrightarrow{2} & e_6 \\ & \searrow & & & & & & & \downarrow & & \\ & & 0 & & & & & & e_7 & & \end{array},$$

ahol  $R_1=2$ ,  $R_2=2$ . Azon szigoruan félig nyilt általánosított rekeszrendszerek száma, melyek  $K_1$ ,  $K_2$  és  $J$  különböző értékei mellett (35)-tel ekvivalensek, az 1. táblázatban található.

$K_1$	$K_2$	$J$	Ekvivalens szigoruan félig nyílt általánosított rekeszrendszerek száma
0	1	1	$\binom{2}{1} \binom{2}{0} F(1,1)=2$
1	1	1	$\binom{2}{1} \binom{2}{1} F(1,1)=4$
1	1	2	$\binom{2}{1} \binom{2}{2} F(2,1)=2$
1	2	2	$\binom{2}{1} \binom{2}{2} F(2,2)=4$
2	1	1	$\binom{2}{2} \binom{2}{1} F(1,1)=2$
2	1	2	$\binom{2}{2} \binom{2}{2} F(2,1)=1$
2	2	2	$\binom{2}{2} \binom{2}{2} F(2,2)=2$

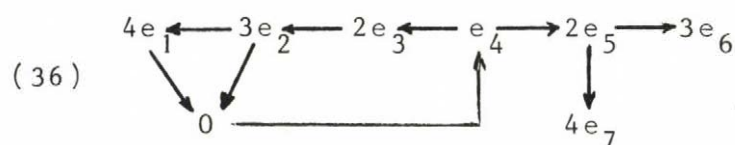
1. TÁBLÁZAT

Összesen

$$H(2,2) = 2^2 \sum_{J=1}^2 \binom{2}{J} G(J) - G(2) = 17$$

(35)-tel ekvivalens szigoruan félig nyílt általánosított rekeszrendszer létezik.

9. Példa: Tekintsük ezt a szigoruan nyílt általánosított rekeszrendszert:





ahol  $R_1=2$ ,  $R_2=2$ ,  $R_3=1$ . Ez (35)-től csak abban különbözik, hogy  $e_4$  belépési pontja és, hogy mások a komplexek. Ezért a vele ekvivalens szigoruan nyílt általánosított rekeszrendszerek az 1. táblázatból összeszámolhatók, de mivel van egy belépési pontja is, ezért az eddigiekhez további ekvivalens általánosított rekeszrendszerek járulnak. A  $K_1=0$ ,  $K_2=1$ ,  $J=2$  esetben további egy, a  $K_1=0$ ,  $K_2=2$ ,  $J=2$  esetben további két rekeszrendszer. Így összesen

$$17 + 3 = 20 = J(2,2) = H(2,2) + G(2)$$

számu, (36)-tal ekvivalens szigoruan nyílt általánosított rekeszrendszer létezik.

Kiváncos lenne rekeszrendszerek esetében annak a megvizsgálása, hogy hogyan változnak az itteni eredmények, ha lényeges résznek nem az itt definiált magot, hanem a vezérelhető és megfigyelhető részt tekintenénk [(lásd pl. [36])].

A következőkben azt vizsgáljuk, hogy milyen módon lehet, illetve milyen módon nem lehet egy polinomiális, nemkinetikai differenciálegyenletből kinetikait kapni.

### 2.3.7. Transzformált kinetikai differenciálegyenletek

Először kimondunk egy önmagában is fontos segédtételt, annak a Volperttől eredő állításnak a megfordítását, amely szerint a kinetikai differenciálegyenletek nemnegatív kezdeti feltétellel vett megoldása csak nemnegatív értékeket vehet fel (2.F.2. tétel).

9. Lemma: Legyen  $M \in \mathbb{N}$ ,  $P(M, M)$ -polinom, és tegyük fel, hogy a

$$(37) \quad \dot{c} = P \circ c$$

differentiálegyenlet minden nemnegatív kezdeti feltétellel vett megoldása csak nemnegatív értékeket vesz fel. Ekkor (37) kinetikai.

Bizonyítás: Tegyük fel - a lemma következményével ellentétben - hogy (37) nemkinetikai, azaz valamelyik - például az  $m$ -edik ( $m \in M^*$ ) - egyenletének a jobboldalán állnak negatív kereszthatást kifejező tagok. Tekintsük a

$$\dot{c} = P \circ c \quad c(0) = \underline{1}_M - e_m$$

kezdeti érték problémát, ahol  $e_m$  a természetes bázis  $m$ -edik eleme,  $\underline{1}_M$  pedig a báziselemek összege. Ekkor  $c_m$  a 0 ponttól jobbra fel kell, hogy vegyen negatív értéket, mivel deriváltja a 0 pontban negatív. -

19. Megjegyzés: Ez a gondolatmenet Hearon, illetve Korzuhin és Zsabotyinszkij bevezetőben (1.2. pont) említett bizonyításának alapja.

20. Megjegyzés: A nemkinetikai polinomiális differentiálegyenletek tehát azzal jellemezhetők, hogy létezik hozzájuk olyan nemnegatív kezdeti feltétel, amely mellett a megoldás valamelyik koordinátája felvesz negatív értéket is.

Most megmutatjuk, hogy a "függő változó transzformációjával" kinetikai differentiálegyenletet csak kinetikaiba, nemkinetikait csak nemkinetikaiba lehet átvinni.

14. Tétel: Legyen  $M \in \mathbb{N}$ ,  $P(M, M)$ -polinom, és legyen  $c_D$  a

$$\dot{c} = P \circ c \quad c(0) = D \quad (D \in (\mathbb{R}_0^+)^M \text{ tetszőleges})$$

kezdeti érték probléma megoldása. Tegyük fel, hogy a  $\varphi \in \mathcal{C}^1((\mathbb{R}_0^+)^M, (\mathbb{R}_0^+)^M)$  diffeomorf szurjekcióval definiált  $x_D := \varphi \circ c_D$  függvény minden  $D \in (\mathbb{R}_0^+)^M$  esetén megoldása az

$$\dot{x} = Q \circ x \quad x(0) = \varphi(D)$$

kezdeti érték problémának, ahol  $Q(M, M)$ -polinom. Ekkor  $Q$  kinetikai.

Bizonyítás: Ha az állítással ellentétben az  $\dot{x} = Q \circ x$  differenciálegyenlet nemkinetikai lenne, akkor létezne olyan  $\varphi_0 \in (\mathbb{R}_0^+)^M$  vektor, amivel az

$$\dot{x} = Q \circ x \quad x(0) = \varphi_0$$

kezdeti érték probléma megoldásának valamelyik koordinátája negatív lenne. Ez azt jelentené, hogy a

$$\dot{c} = P \circ c \quad c(0) = \varphi^{-1}(\varphi_0) =: D$$

kezdeti érték probléma  $c_D$  megoldásának  $\varphi \circ c_D$  képe nem lenne benne  $(\mathbb{R}_0^+)^M$ -ben ellentétben azzal, hogy  $\mathcal{R}_\varphi \subset (\mathbb{R}_0^+)^M$ .

A fenti módszerrel tehát például a 3. példában megadott Lorenz-egyenlet nem transzformálható át kinetikaivá.

21. Megjegyzés: Rögtön kitűzhető három feladat:

(i) A fenti jelöléseket használva: milyen feltételek mellett lesz a  $(P\varphi') \circ \varphi^{-1}$  függvény polinom?

(ii) Mit lehet mondani az  $x := \varphi \circ c \circ \psi$  alaku transzformáltakról, ahol  $\psi$  a "független változó transzformálását" definiálja?



(iii) Bizonyítható-e a 14. tétel a 9. lemma felhasználása nélkül? Az  $M=1$  esetben igen, amint azt az Olvasó könnyen beláthatja.

### 2.3.8. Polinomiális differenciálegyenletek beágyazása kinetikai differenciálegyenletekbe

Ha a 14. tételben szereplő transzformációval nem is kaphatunk nemkinetikai polinomiális differenciálegyenletből kinetikait, az mindig elérhető, hogy a megoldás koordinátafüggvényeinek számát - eggyel - növelve olyan függvényt kapjunk, amely már kinetikai differenciálegyenletnek tesz eleget.

**15. Tétel:** Legyen  $M \in \mathbb{N}$ . Tetszőleges  $P(M, M)$ -polinomhoz és tetszőleges  $D \in (\mathbb{R}_0^+)^M$  vektorhoz létezik olyan  $Q(M+1, M+1)$ -polinom, hogy a

$$\dot{c} = P \circ c \quad c(0) = D$$

kezdeti érték probléma megoldását egy  $d \in \mathcal{F}(\mathbb{R} \times \mathbb{R})$  függvényvel kiegészítve:

$$x := (c, d)$$

az  $x \in \mathcal{F}(\mathbb{R} \times \mathbb{R}^{M+1})$  függvény az

$$(38) \quad \dot{x} = Q \circ x \quad x(0) = x_0$$

kinetikai differenciálegyenletre vonatkozó kezdeti érték probléma megoldása.

22. Megjegyzés: Ha kinetikai kezdeti érték problémának egy kinetikai differenciálegyenletre vonatkozó, nemnegatív kezdeti feltételhez tartozó kezdeti érték problémát nevezünk, akkor ezen szóhasználatnál élve a tétel bizonyításában megkonstruálandó kezdeti érték probléma nemkinetikai lesz. Annál inkább megvizsgálandó a későbbiekben, hogy milyen következtetések vonhatók le mégis a tételből.

A tétel bizonyítása: Legyen  $d: \mathcal{D} \rightarrow \mathbb{R}$  a következő függvény:  $\dot{d} = 0$ ,  $d(0) = -1$ . Minden  $m \in M^*$  és minden  $P_m(\bar{c})$ -ban összeadandóként szereplő  $-\alpha \bar{c}^y$  ( $\alpha \in \mathbb{R}^+$ ,  $\bar{c} \in \mathbb{R}^M$ ,  $y \in \mathbb{N}_0^M$ ,  $\text{pr}_m y = 0$ ) tag helyett írjunk  $\alpha \bar{c}^y d^1$ -et, a többi kitevőket pedig a 0 szám hozzávételével egészítsük ki. Az így definiált  $Q$  polinomban már nincs negatív kereszthatás, és  $x := (c, d)$  valóban az

$$\dot{x} = Q \circ x \quad x(0) = x_0 =: (D, -1)$$

kezdeti érték problémának tesz eleget.-

10. Példa: Legyen  $\alpha, \beta, \gamma, \delta \in \mathbb{R}^+$ ;  $e_0, s_0, c_0, p_0 \in \mathbb{R}_0^+$ . Akkor az

$$\begin{aligned} \dot{e} &= (\alpha - \delta) e p - \alpha e^2 - (\beta + \gamma + \alpha p_0 + \alpha s_0 - \alpha e_0) e + (\beta + \gamma)(e_0 + c_0) \\ (39) \quad \dot{p} &= -\delta e p \boxed{-\gamma e} + \gamma(e_0 + c_0) \\ e(0) &= e_0 \quad p(0) = p_0 \end{aligned}$$

nemkinetikai differenciálegyenletre vonatkozó kezdeti érték problémához a 15. tétel az

$$\dot{e} = (\alpha - \delta)ep - \alpha e^2 - (\beta + \gamma + \alpha p_0 + \alpha s_0)e + (\beta + \gamma)(e_0 + c_0)$$

$$\dot{p} = -\delta ep + \gamma ed + \gamma(e_0 + c_0)$$

$$\dot{d} = 0$$

$$e(0) = e_0 \quad p(0) = p_0 \quad d(0) = -1$$

kinetikai differenciálegyenletre vonatkozó nemkinetikai kezdeti érték problémát rendel. Másrészt viszont (39) megoldásai azonosak az

$$\begin{aligned} \dot{e} &= -\alpha es + \beta c + \gamma c - \delta ep \\ \dot{s} &= -\alpha es + \beta c \\ (40) \quad \dot{c} &= \alpha es - \beta c - \gamma c + \delta ep \\ \dot{p} &= \gamma c - \delta ep \\ e(0) &= e_0 \quad s(0) = s_0 \quad c(0) = c_0 \quad p(0) = p_0 \end{aligned}$$

kinetikai kezdeti érték probléma megoldásának az első két koordinátára vett vetületével. Felmerül tehát az a - pillanatnyilag nyílt - kérdés, hogy mikor, milyen feltételek mellett, és milyen algoritmussal ágyazható be egy nemkinetikai polinomiális differenciálegyenletre vonatkozó kezdeti érték probléma megoldása egy kinetikai kezdeti érték probléma megoldásába. ((40) a jól ismert Michaelis-Menten reakció indukált kinetikai differenciálegyenlete, ld. pl. [35, 106, 139].)

### 2.3.9. Kinetikai gradiens rendszerek

Végezetül a 3. tétel alkalmazásaként megvizsgáljuk, hogy mi a szerepük a gradiens rendszereknek a kémiai reakciókinetikában. Ez a feladat a 2.2. pont nyelvén úgy fogalmazható meg, hogy  $\Phi \mathcal{F}$ -nek milyen részhalmazát képezi le  $\mathcal{F}(\mathbb{R} \times A)$  egy adott részhalmazára.



Matematikai szempontból ez azért érdekes, mert a gradiens rendszerek viszonylag könnyen tanulmányozhatók az egzotikus jelenségek szempontjából (vagy, ha úgy tetszik: a differenciálegyenletek kvalitatív elmélete szempontjából) általában (l. pl. [92, 199. old.] és speciálisan a katasztrófaelméleten belül [63, 246. old., 169, 55. old.].)

Termodinamikai szempontból a kérdésnek az a jelentősége, hogy egyes iskolák szerint [45, 80] csak gradiens rendszerrel leírható jelenségeket érdemes tanulmányozni. Kérdés tehát, hogy az ilyen jelenségek osztályába milyen fajta kémiai reakciók tartoznak.

#### 18. Definíció: A

$$\dot{c} = P \circ c$$

differenciálegyenletet ( $P \in \mathcal{F}(\mathbb{R}^M \times \mathbb{R}^M)$  folytonos,  $M \in \mathbb{N}$ ) gradiens rendszernek nevezzük, ha létezik olyan  $V \in \mathcal{C}^1(\mathcal{D}_P, \mathbb{R})$  függvény, amellyel

$$P = V' (= \text{grad } V)$$

teljesül.  $V$  szokásos elnevezése: potenciál.

További előkészítő definíciókra van szükségünk.

19. Definíció: Az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{T}, \mathcal{R} \rangle$  mechanizmus keresztkatalikus, ha minden  $(y', y) \in \mathcal{R}$  elemi reakció esetén

$$(i) \text{ vagy } y' - y \in \mathbb{N}_0^{\mathcal{S}},$$

$$(ii) \text{ vagy } |\text{supp } y| \leq 1, \text{ tehát}$$

$$\exists n \in \mathbb{N}_0 \exists m \in \mathcal{S} : y = n\omega_m,$$

ahol  $\omega_m \in \mathbb{R}^S$  természetes bázisának  $m$ -edik eleme. (Vö. a 13. megjegyzéssel.)

23. Megjegyzés: Egy keresztkatalitikus mechanizmusban tehát nincsen olyan kémiai komponens, amelyik egy másik fogyását okozná. Semmit nem tettük fel a komponensek saját magukra gyakorolt hatásáról. - Definíciónk - legalább is szellemében - összhangban van a kémiai irodalomban elfogadott elnevezésekkel, v.ö. [25].

20. Definíció: Az  $\langle S, T, R \rangle$  mechanizmus kanonikusan keresztkatalitikus, ha minden olyan  $K \in (\mathbb{R}_0^+)^{S \times S}$  esetén, amelyre

$$(41) \quad K(y', y) = 0, \text{ ha } (y', y) \notin R$$

az  $\langle S, T, R, K \rangle$  összetett kémiai reakció indukált kinetikai differenciálegyenletéhez tartozó kanonikus összetett kémiai reakció keresztkatalitikus.

24. Megjegyzés: Ha egy mechanizmus keresztkatalitikus, akkor kanonikusan is keresztkatalitikus, az állítás megfordítása pedig nyilvánvalóan nem igaz.

21. Definíció: Az  $\langle S, T, R \rangle$  mechanizmus gyengén reális, ha minden  $(y', y) \in R$  elemi reakció esetén

$$(i) \text{ vagy } R_y \subset \{0, 1\},$$

$$(ii) \text{ vagy } |\text{supp } y| \leq 1, \text{ tehát}$$

$$\exists n \in \mathbb{N}_0 \exists m \in S : y = n \omega_m.$$

25. Megjegyzés: Nyilvánvaló, hogy

(i) az általánosított rekeszrendszerek gyengén reálisak, és

(ii) a reális mechanizmusok (amelyek reaktáns komplexe nem hosszabb kettőnél [181, 246. old.]) egyben gyengén reálisak is, továbbá

(iii) a gyengén reális mechanizmusu reakciók elemi reakcióinak sebessége minden komponens koncentrációjának (külön) lineáris függvénye.

16. Tétel: Ha egy gyengén reális mechanizmusu összetett kémiai reakció indukált kinetikai differenciálegyenlete gradiens rendszer, akkor maga a mechanizmus kanonikusan keresztkatalitikus.

Bizonyítás: Legyen  $\langle S, T, R \rangle$  egy gyengén reális mechanizmus, és tegyük fel, hogy indukált kinetikai differenciálegyenlete gradiens rendszer, és legyen  $|S| =: M$ . Tegyük fel, hogy a tétel következményével ellentétben létezik olyan  $m, m' \in M^*$ ;  $m \neq m'$  és  $k \in \mathbb{R}^+$ , hogy az összetett kémiai reakció által indukált

$$\dot{c} = P \circ c$$

kinetikai differenciálegyenlet  $m$ -edik sorának jobboldalán tartalmaz egy  $-k c_m c_{m'}, \pi$  alakú tagot, ahol  $\pi$  bizonyos,  $c_m$ -től, és  $c_{m'}$ -től különböző indexű koordinátái hatványainak - esetleg üres - szorzata. Ismeretes [153, 10.35 Megjegyzés], hogy - ha  $P = (P_1, P_2, \dots, P_M)$  -  $P$ -hez pontosan akkor létezik potenciál, ha

$$\partial_{m'} P_m = \partial_m P_{m'}, \quad (m, m' \in M^*).$$



Esetünkben

$$\partial_m P_m(c) = -k c_m \pi + \dots = \partial_m P_m(c)$$

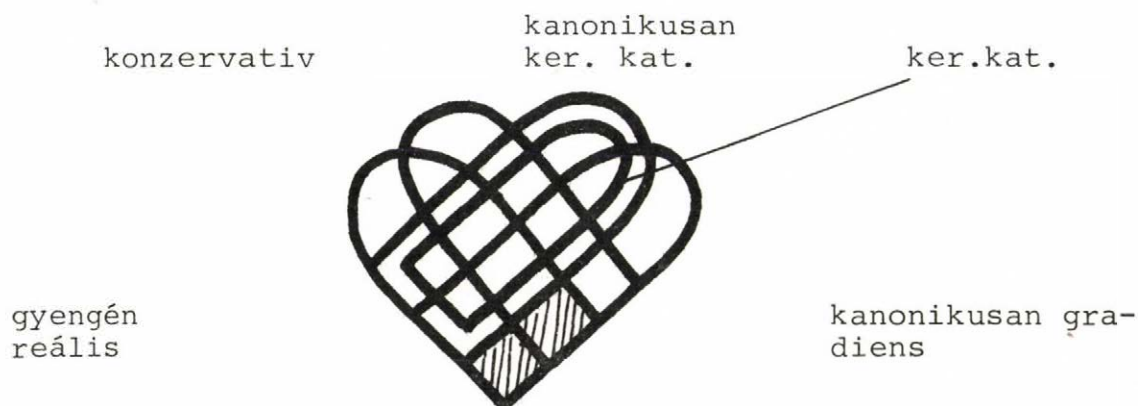
kellene, hogy teljesüljön, azaz  $P_m(c)$ -ben kellene, hogy egy  $-k c_m^2 \pi / 2$  alakú tag álljon. Ez viszont ellentmond a 3. tétel állításának. -

26. Megjegyzés: Ha egy keresztkatalitikus mechanizmus elemi reakciói között (i) típusu (19. definíció) elemi reakciók is szerepelnek, akkor az nem konzervatív. Így tehát eredményeink megmagyarázzák azt a [189] 31. oldalán szereplő megfigyelést, amely szerint kevés alkalmazási (kémiai, ökológiai vagy egyéb) szempontból reális gradiens rendszer van, ugyanis ha egy konzervatív mechanizmus összetett kémiai reakció indukált kinetikai differenciálegyenlete gradiens rendszer, akkor a mechanizmus csak az alábbi két osztály egyikébe eshet:

(i) a nem gyengén reális és nem kanonikusan keresztkatalitikusak közé, vagy

(ii) az olyan kanonikusan keresztkatalitikusak közé, amelyek nem tartalmazzák (i) típusu (19. definíció) elemi reakciókat.

A viszonyok jól áttekinthetők az 1. ábrán.



1. ÁBRA

27. Megjegyzés: A (ii) típusba (26. megjegyzés) tartoznak a szimmetrikus  $K$  mátrixszal bíró zárt rekeszrendszerek. Ez az állítás azért ellentétes a [24] 165. oldalán szereplővel, mert definícióink különböznek. [24] második példája viszont egy konzervatív, nem gyengén reális, és nem kereszt-katalitikus mechanizmusu reakció, amelynek indukált kinetikai differenciálegyenlete nem gradiens rendszer a mi definícióink értelmében, s így a példa állításainkkal összhangban van.

### 3. AZ ÖSSZETETT KÉMIAI REAKCIÓ SZTOCHASZTIKUS MODELLJE

Az összetett kémiai reakció előző fejezetben ismertett globális, folytonos idejű, folytonos állapotterű determinisztikus modellje nem elegendően pontos mindenfajta reakciókinetikai jelenség követésére. Kis rendszerek tanulmányozásánál és egzotikus jelenségek (instabilitás, multistacionaritás, periodicitás) vizsgálatánál esetenként hasznosabb lehet az összetett kémiai reakció szokásosan használt folytonos idejű, globális sztochasztikus modellje, amely a reakció állapotát a valósághoz hívebben diszkrétnek tekinti, és figyelembe veszi a véletlen ingadozásokat, továbbá inkább összhangban lenni látszik a nem-egyensúlyi termodinamika elméletével [49, 8. old.; 55, 56].

Ezt a modellt elsőként Leontovics [211] fogalmazta meg, majd elsősorban Delbrück [43] és Siegert [158] egy-egy dolgozata említendő meg. Igen jelentős volt az elmélet és az alkalmazások szempontjából is a majdnem két tucatnyi magyar szerző hozzájárulása a területhez; Rényi sokszor idézett [150] dolgozata volt az első, amely másodrendű reakció sztochasztikus modelljének teljes tárgyalását adta. Prékopa és munkatársai [128, 129, 147] pedig az elsők között mutattak példát a sztochasztikus modell nemtriviális kémiai alkalmazásaira.

Az említett dolgozatokban és a jelen értekezésben tárgyalt sztochasztikus modelleken kívül másfélék is ismertek, bár azok sokkal kisebb jelentőségűek. Ezekről lásd például [49] és [181] irodalomjegyzékét.

Másutt általában nem szerepelnek a reakciókra vonatkozó alábbi általános állítások, leggyakrabban csak egy-egy speciális összetett kémiai reakciót szoktak tanulmányozni.



A sztochasztikus modell determinisztikussal szembeni előnyét illusztráló példákat a következő fejezetben fogunk mutatni.

### 3.1. A KÉTFÉLE MEGADÁS ÉS EGYENÉRTÉKÜSÉGÜK

Vezessük be a következő jelölést: tekintsük az  $\langle S, R, (\alpha, \beta), k \rangle \in \mathcal{V}_m$  V-összetett kémiai reakciót, és legyen

$$(1) \quad R_x := \{r \in R; \beta(., r) - \alpha(., r) = x\} \quad (x \in \mathbb{Z}^S).$$

Legyen továbbá

$$(2) \quad R' := \bigcup_{x \in \mathbb{Z}^S} R_x.$$

Nyilvánvaló, hogy

- (i)  $R' \leq R$ ,
- (ii)  $R_x \cap R_{x'} = \emptyset$ , ha  $x, x' \in \mathbb{Z}^S$  és  $x \neq x'$ ;
- (iii)  $\bigcup_{x \in \mathbb{Z}^S} R_x = R$ .

Feltehető, hogy  $R_0 = \emptyset$  itt  $0 \in \mathbb{Z}^S$ .

1. Definíció: Az  $\langle S, R, (\alpha, \beta), k \rangle \in \mathcal{V}_m$  V-összetett kémiai reakció (indukált) V-sztochasztikus modellje egy olyan, a 3.F.1. feltevést kielégítő  $\xi: \Omega \times \mathbb{R}_0^+ \rightarrow \mathbb{N}_0^S$  (folytonos idejű, időben homogén, diszkrét állapotterű Markov-) folyamat, amelyre

$$(3) \quad a_{j\ell} := \sum_{r \in R_{\ell-j}} k(r) j^{\alpha(., r)} \quad (j, \ell \in \mathbb{N}_0^S; j \neq \ell).$$

2. Definíció: Az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle \in \mathcal{V}_m$  V-összetett kémiai reakció indukált Kurtz-féle vagy kombinatorikus V-sztochasztikus modellje egy olyan, a 3.F.1. feltevést kielégítő  $\xi: \Omega \times \mathbb{R}_0^+ \rightarrow \mathbb{N}_0^{\mathcal{S}}$  (folytonos idejű, időben homogén, diszkrét állapotterű Markov-) folyamat, amelyre

$$(4) \quad a_{j\ell}^K := \sum_{r \in \mathcal{R}_{\ell-j}} k(r) [j]_{\alpha(\cdot, r)} \quad (j, \ell \in \mathbb{N}_0^{\mathcal{S}}; j \neq \ell.)$$

1. Megjegyzés: A 2. Fejezettel teljesen analóg módon definiálható az FHJ-összetett kémiai reakciók FHJ-sztochasztikus modellje, és belátható, hogy a két modell "dinamikai szempontból" egyenértékű, olyannyira, hogy a determinisztikus modellekre vonatkozó 2.5. megjegyzés jelöléseivel kifejezve  $v \in \mathcal{V}_m$  V-sztochasztikus modellje azonos  $\varphi(v) \in \mathcal{F}_m$  FHJ-sztochasztikus modelljével, illetve  $f \in \mathcal{F}_m$  FHJ-sztochasztikus modellje azonos  $\psi(f) \in \mathcal{V}_m$  V-sztochasztikus modelljével. Ezek alapján a továbbiakban csak sztochasztikus modellről fogunk beszélni, és esetenként változtatjuk a kétféle megadási módot.

Hasonló a viszony V-összetett kémiai reakciók kombinatorikus V-sztochasztikus modellje, és FHJ-összetett kémiai reakciók (az eddigiek alapján könnyen definiálható) kombinatorikus FHJ-sztochasztikus modellje között is. Ennek alapján elegendő csak kombinatorikus sztochasztikus modellről beszélni; ez természetesen általában különbözik a sztochasztikus modelltől.

Fontos észrevenni, hogy a sztochasztikus és a kombinatorikus sztochasztikus modellben is az infinitezimális mátrix  $a_{j\ell}$  elemei közül minden rögzített  $j$  esetén csak véges sok különbözik 0-tól.

1. Tétel: Az  $\langle S, T, R, K \rangle$  reakció sztochasztikus és kombinatorikus sztochasztikus modellje között

$$a_{j\ell} = a_{j\ell}^K \quad (j, \ell \in \mathbb{N}_0^S; j \neq \ell)$$

pontosan akkor áll fenn, ha a reakció gyengén reális és csak (ii) típusu (2.21. definíció) elemi reakciókat tartalmaz.

Bizonyítás: Az állítás az 1., 2., és a 2.21. definíció közvetlen következménye, és azt jelenti, hogy a két modell pontosan akkor azonos, amikor az infinitezimális átmenetváltószinüségek minden indexkoordinátájukban külön-külön lineárisak.-

2. Megjegyzés: A sztochasztikus modell megadásának (de nem viselkedésének) könnyen áttekinthető szerkezete tette lehetővé összetett kémiai reakciók közelítő, majd pontos szimulálására alkalmas általános program írását [53, 54, 83, 84, 160, 161, 182].

### 3.2. POLINOMIÁLIS ÉS KINETIKAI UGRÓ MARKOV-FOLYAMATOK

Rátérünk a 2.3. szakaszban tárgyalt direkt-inverz feladatpár analógjának megfogalmazására és megoldására.

3. Definíció: Legyen  $M \in \mathbb{N}$ . A 3.F.1. feltevést kielégítő  $\xi: \Omega \times \mathbb{R}_0^+ \rightarrow \mathbb{N}_0^M$  folyamatot polinomiális ugró Markov-folyamatnak nevezzük, ha létezik olyan  $R'' \in \mathbb{N}$  szám és  $q_1, \dots, q_{R''}: \mathbb{N}_0^M \rightarrow \mathbb{R}^+$  (M,1)-polinom (leszükitése!), hogy  $\forall j, \ell \in \mathbb{N}_0^M \quad j \neq \ell$  esetén  $\exists r'' (j, \ell) \in (R'')^*$ , amelyre

$$a_{j\ell} = q_{r''} (j, \ell)^{(j)},$$



vagyis, ha az infinitezimális átmenetvalószínűségek meghatározhatók első indexük polinomjaként, minden indexpárhoz tartozik egy ilyen polinom, de az ilyen polinomok száma véges.

3. Megjegyzés: Ha  $r''$  csak argumentumainak különbségétől függ, azaz létezik  $r'' : \mathbb{Z}^M \rightarrow \mathbb{R}^+$ , hogy

$$r''(j, \ell) = r'''(\ell - j) \quad (j, \ell \in \mathbb{N}_0^M, j \neq \ell)$$

akkor azt mondhatjuk, hogy a folyamat állapottérben infinitezimálisan homogén.

2. Tétel: Tetszőleges  $\langle S, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  összetett kémiai reakció sztochasztikus modellje olyan állapottérben infinitezimálisan homogén, polinomiális ugró Markov-folyamat, amelyre  $R'' = R'$  (ahol  $R'$ -t (2) definiálja), s amelynél a  $q_r, (r' \in (R')^*) (M, 1)$ -polinom paramétereire a 2.7. megjegyzés jelöléseivel (a paramétereket egy további  $r'$  indexszel ellátva) a következők teljesülnek:

$$(5) \quad Q_{r'} = I, \quad I_{1, r'} =: I_{r'} \in \mathbb{N}_0, \quad J_{1, r'} = 0, \\ \psi_{i, r'}^1 =: \psi_{i, r'} \in \mathbb{R}^+; \quad y_{i, r'}^1 =: y_{i, r'} \in \mathbb{N}_0^M \quad (i \in I_{r'}^*),$$

(tehát  $q_r$ , együtthatói pozitívak, ha  $q_{r'} \neq 0$ ;

$$(6) \quad q_r(j) = \sum_{i \in I_{r'}^*} \psi_{i, r'} j^{y_{i, r'}} \quad (j \in \mathbb{N}_0^M),$$

továbbá, ha

$$(7) \quad a_{j\ell} = q_{r'}(j),$$

akkor

$$(8) \quad j - \ell \leq y_{i, r'} \quad (i \in I_{r'}^*).$$

4. Megjegyzés: Tartalmilag (8) hasonlóan fejez ki, mint a 2.3. tételben szereplő feltétel: ha egy komponens fogy egy elemi reakcióban, akkor kell, hogy résztvegyen benne. Ezt nevezhetjük sztochasztikus nemnegatív keresztthatásnak.

Bizonyítás: A tétel állítása az 1., 3. és a 2.10. definíció közvetlen következménye.-

3. Tétel: Tegyük fel, hogy a  $\xi$  állapot térben infinitézimálisan homogén polinomiális ugró folyamat teljesíti a 2. tétel feltételeit. Akkor létezik olyan összetett kémiai reakció, amelynek sztochasztikus modellje  $\xi$ .

5. Megjegyzés: A tétel kombinatorikus sztochasztikus modellre is igaz, megfogalmazásától és bizonyításától - bonyolultsága miatt - eltekintünk. Az alábbiakban általában vagy csak a sztochasztikus, vagy csak a kombinatorikus sztochasztikus modellre mondjuk ki az állításokat.

Bizonyítás: Megadunk egy olyan összetett kémiai reakciót, amelynek  $\xi$  a sztochasztikus modellje; ezt nevezhetjük a  $\xi$ -hez rendelt kanonikus reakciónak. (A konstrukciót a bizonyítás után egy példán szemléltetjük.)

Ha tehát (6)-(8) teljesül, akkor legyen a szerkesztendő összetett kémiai reakciónak  $M$  komponense: legyen  $S$  tetszőleges  $M$  elemű halmaz. Legyenek az elemi reakciók:

$$(9) \quad y_{i,r'} \xrightarrow{\psi_{i,r'}} y_{i,r'+l-j} \quad (i \in I_{r'}^*, \quad r' \in (R')^*).$$

(Az állapot térbeli infinitézimális homogenitás miatt (9) véges sok elemi reakciót definiál, ha ezek számát  $R$  jelöli, akkor

$$R = \sum_{r' \in (R')^*} I_{r'} \geq R' .)$$

Könnyen látható, hogy a (9) elemi reakciókból álló összetett kémiai reakció sztochasztikus modellje éppen a megadott. -

1. Példa: Legyen  $M:=2$ ,  $R:=2$

$$r'''(\ell-j) := \begin{cases} 1, & \text{ha } \ell-j = (1, -1)^T \\ 2, & \text{ha } \ell-j = (-1, 1)^T \end{cases} \quad (j, \ell \in \mathbb{N}_0^2);$$

$$q_1(j) := \alpha j_1 j_2 \quad q_2(j) := \beta j_1 j_2$$

$$(\alpha, \beta \in \mathbb{R}^+ \text{ rögzített; } j =: (j_1, j_2) \in \mathbb{N}_0^2).$$

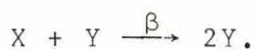
(tehát az (5)-beli jelölésekkel  $I_1=1$ ,  $\phi_{1,1}=\alpha$ ,  $y_{1,1}=(1,1)^T$ ;  $I_2=1$ ,  $\phi_{1,2}=\beta$ ,  $y_{1,2}=(1,1)^T$ ). Ez esetben (8) teljesül, hiszen ha

$$a_{j\ell} = q_1(j), \text{ akkor } j-\ell = (1, -1)^T \leq (1, 1)^T,$$

és, ha

$$a_{j\ell} = q_2(j), \text{ akkor } j-\ell = (-1, 1)^T \leq (1, 1)^T.$$

Alkalmazzuk a 3. tétel konstrukcióját a kanonikus reakció megszerkesztésére. Legyen  $\mathcal{S} := \{X, Y\}$ , és legyenek az elemi reakciók:





### 3.3. AZ ÖSSZETETT KÉMIAI REAKCIÓ SZTOCHASZTIKUS MODELLEJÉRE VONATKOZÓ EVOLUCIÓS EGYENLETEK

#### 3.3.1. Az átmenetvalószínűségekre vonatkozó Kolmogorov-egyen- letek

Az 1. definícióból és a 3.F.1. tételből behelyettesi-  
téssel kapjuk az átmenetvalószínűségekre vonatkozó Kolmo-  
gorov-egyenleteket [181, 264. old.].

4. Tétel: Az  $\langle S, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  reakció sztochasztikus mo-  
delljének átmenetvalószínűségeire fennáll:

$$\dot{P}_{j\ell}(t) = \sum_{k \in \mathbb{N}_0^S} \sum_{r \in \mathcal{R}_{k-j}} k(r) j^{\alpha(\cdot, r)} P_{k\ell}(t) -$$

$$- P_{j\ell}(t) \sum_{k \in \mathbb{N}_0^S} \sum_{r \in \mathcal{R}_{k-j}} k(r) j^{\alpha(\cdot, r)},$$

(10)

$$\dot{P}_{j\ell}(t) = \sum_{k \in \mathbb{N}_0^S} P_{jk}(t) \sum_{r \in \mathcal{R}_{\ell-k}} k(r) k^{\alpha(\cdot, r)} -$$

$$- P_{j\ell}(t) \sum_{r \in \mathcal{R}_{k-\ell}} k(r) \ell^{\alpha(\cdot, r)},$$

$$P_{j\ell}(0) = \delta_{j\ell} \quad (j, \ell \in \mathbb{N}_0^S). -$$

3.3.2. Az abszolút valószínűségekre vonatkozó alapegyenlet,  
és a stacionárius eloszlásra vonatkozó egyenlet

Az 1. definícióból és a (3.F.4) képletből ismét be-  
lyettesítéssel kapjuk az alapegyenletet, a 3.F.3. tételből  
pedig a stacionárius eloszlásra vonatkozó egyenletet.

5. Tétel: Az  $\langle S, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  reakció sztochasztikus mo-  
delljének abszolút valószínűségeire teljesül [53, 99. old.],  
hogy:

$$(11) \quad \dot{P}_j(t) = \sum_{\ell \in \mathbb{N}_0^S} P_\ell(t) \sum_{r \in \mathcal{R}_{j-\ell}} k(r) \ell^{\alpha(\cdot, r)} - \\ - P_j(t) \sum_{r \in \mathcal{R}_{\ell-j}} k(r) j^{\alpha(\cdot, r)} \quad (j \in \mathbb{N}_0^S),$$

továbbá, ha a stacionárius eloszlást  $\{\pi_j; j \in \mathbb{N}_0^S\}$  jelöli, ak-  
kor

$$(12) \quad 0 = \sum_{\ell \in \mathbb{N}_0^S} \pi_\ell \sum_{r \in \mathcal{R}_{j-\ell}} k(r) \ell^{\alpha(\cdot, r)} - \\ - \pi_j \sum_{r \in \mathcal{R}_{\ell-j}} k(r) j^{\alpha(\cdot, r)} \quad (j \in \mathbb{N}_0^S). -$$

3.3.3. A generátorfüggvényre és a momentumgeneráló függvényre vonatkozó egyenlet

4. Definíció: Legyen  $\xi$  egy, a 3.F.1. feltevést kielégítő folyamat az  $X := N_0^M$  állapottérrel. A folyamat generátorfüggvényének nevezzük a

$$G(z, t) := \sum_{j \in N_0^M} z^j P_j(t)$$

képlettel definiált, a

$$D := \{(z, t) \in \mathbb{C}^M \times \mathbb{R}_0^+; |pr_m z| \leq 1, m \in M^*\}$$

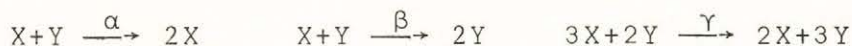
halmazon értelmezett  $G$  függvényt, momentumgeneráló függvényének pedig a  $D$  halmazon definiált,

$$M(z, t) := \sum_{j \in N_0^s} \exp(j^T z) P_j(t)$$

összefüggéssel megadott  $M$  függvényt. (Talán nem okoz félreértést, hogy a Volpert-gráfot is  $G$ -vel jelöljük.)

Mielőtt a  $G$ -re és  $M$ -re fennálló egyenleteket felírnánk, hasznos lehet részletesen megvizsgálni egy példát. A kombinatorikus modellre vonatkozó adatokat egy felső  $K$  indexszel különböztetjük meg:

2. Példa: Tekintsük az



összetett kémiai reakciót! Ennél



$$\mathbf{S} = \{X, Y\}; \quad \mathbf{R} = \{1, 2, 3\}; \quad k(1)=\alpha, \quad k(2)=\beta, \quad k(3)=\gamma;$$

$$\alpha(., 1)=(1, 1)^T \quad \alpha(., 2)=(1, 1)^T \quad \alpha(., 3)=(3, 2)^T$$

$$\beta(., 1)=(2, 0)^T \quad \beta(., 2)=(0, 2)^T \quad \beta(., 3)=(2, 3)^T$$

$$\mathbf{R}_{(1, -1)}^T = \{1\} \quad \mathbf{R}_{(-1, 1)}^T = \{2, 3\} \quad R' = 2$$

$$a_{j, j+(1, -1)}^T = \alpha j_1 j_2 = q_1(j)$$

$$a_{j, j+(-1, 1)}^T = \beta j_1 j_2 + \gamma j_1^3 j_2^2 = q_2(j)$$

$$a_{j\ell} = 0 \quad \text{egyébként.}$$

$$I_1 = 1, \quad I_2 = 2, \quad \psi_{1,1} = \alpha, \quad \psi_{1,2} = \beta, \quad \psi_{2,2} = \gamma,$$

$$y_{1,1} = (1, 1)^T, \quad y_{1,2} = (3, 2)^T.$$

Továbbá:

$$a_{j, j+(1, -1)}^K = \alpha j_1 j_2 = q_1^K(j),$$

$$\begin{aligned} a_{j, j+(-1, 1)}^K &= \beta j_1 j_2 + \gamma j_1 (j_1 - 1)(j_1 - 2) j_2 (j_2 - 1) = \\ &= \gamma j_1^3 j_2^2 - \gamma j_1^3 j_2 - 3\gamma j_1^2 j_2^2 + \\ &+ 3\gamma j_1^2 j_2 + 2\gamma j_1 j_2^2 + (\beta - 2\gamma) j_1 j_2 = q_2^K(j), \end{aligned}$$

tehát

$$I_1^K = 1, \quad I_2^K = 6, \quad \psi_{1,1}^K = \alpha, \quad \psi_{1,2}^K = \gamma, \quad \psi_{2,2}^K = -\gamma, \quad \psi_{3,2}^K = -3\gamma,$$

$$\psi_{4,2}^K = 3\gamma, \quad \psi_{5,2}^K = 2\gamma, \quad \psi_{6,2}^K = \beta - 2\gamma,$$

$$y_{1,1}^K = (1, 1)^T, \quad y_{1,2}^K = (3, 2)^T, \quad y_{2,2}^K = (3, 1)^T, \quad y_{3,2}^K = (2, 2)^T$$

$$y_{4,2}^K = (2, 1)^T, \quad y_{5,2}^K = (1, 2)^T, \quad y_{6,2}^K = (1, 1)^T.$$

Legyenek a fenti  $\mathcal{D}$  halmazon definiált, differenciálható függvényeken a parciális deriválások operátorai  $\partial_1, \partial_2, \dots, \partial_M$  (és  $\partial_{M+1}$ ) és jelöljük  $\tilde{q}_1$ -mal és  $\tilde{q}_2$ -mal az alábbi leképezéseket:

$$\tilde{q}_1 : (\mathcal{G}^K, z, t) \rightarrow \alpha z_1 z_2 \partial_1 \partial_2 \mathcal{G}^K(z, t)$$

$$\tilde{q}_2 : (\mathcal{G}^K, z, t) \rightarrow \beta z_1 z_2 \partial_1 \partial_2 \mathcal{G}^K(z, t) + \gamma z_1^3 z_2^2 \partial_1^3 \partial_2^2 \mathcal{G}^K(z, t).$$

A példából látható, a  $q_1$  és  $\tilde{q}_1$ , valamint a  $q_2$  és  $\tilde{q}_2$  közötti kapcsolat. A jelen keretek között ezt nem érdemes általánosan definiálni. Hasonlóan, legyen

$$\tilde{\tilde{q}}_1 : (\mathcal{M}^K, z, t) \rightarrow \alpha \partial_1 \partial_2 \mathcal{M}^K(z, t)$$

$$\tilde{\tilde{q}}_2 : (\mathcal{M}^K, z, t) \rightarrow \beta \partial_1 \partial_2 \mathcal{M}^K(z, t) + \gamma \partial_1^3 \partial_2^2 \mathcal{M}^K(z, t).$$

Itt a kapcsolat könnyen megadható:

$$\tilde{\tilde{q}}_1(\mathcal{M}^K, z, t) = [q_1((\partial_1, \partial_2)^T) \mathcal{M}^K](z, t),$$

$$\tilde{\tilde{q}}_2(\mathcal{M}^K, z, t) = [q_2((\partial_1, \partial_2)^T) \mathcal{M}^K](z, t).$$

(Most a  $q_1$ , illetve  $q_2$  jelölést használtuk a megfelelő polinomok operátor-argumentumra való kiterjesztettjére is.)

**6. Tétel:** Legyen az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  reakció kombinatorikus (!) sztochasztikus modelljének generátorfüggvénye  $\mathcal{G}^K$ , momentumgeneráló függvénye pedig  $\mathcal{M}^K$ ;  $q_r, (r' \in (R')^*)$  pedig legyen (6)-tal - tehát a sztochasztikus modell alapján - definiálva. Akkor

$$(13) \quad \partial_{M+1} \mathcal{G}^K(z, t) = \sum_{r' \in (R')^*} (z^{x(r')} - 1) \tilde{q}_{r'}(\mathcal{G}^K, z, t)$$

$$(14) \quad \partial_{M+1} \mathcal{M}^K(z, t) = \sum_{r' \in (R')^*} (e^{x(r')} z - 1) \tilde{q}_{r'}(\mathcal{M}^K, z, t)$$

ahol  $\tilde{q}_{r'}$  és  $\tilde{\tilde{q}}_{r'}$ , a 2. példában leírt módon származnak  $q_{r'}$ -ből;  $x(r') \in \mathbb{Z}^s$  az  $r'$ -höz tartozó megváltozás,  $\partial_{M+1}$  pedig a hagyományosan  $\partial/\partial t$ -vel jelölt operátor.

Bizonyítás: Az állítások skaláris esetben speciális esetei Bailey [22, 7. fejezet] ugró Markov-folyamatokra vonatkozó állításainak. Csak (13)-at bizonyítjuk, (14) hasonló módon bizonyítható.

Szorozzuk meg (11) mindkét oldalát  $z^j$ -vel és összegezzük  $j$ -re. Azonos átalakításokat végezve kapjuk a következőket:

$$\begin{aligned} \partial_{M+1} \mathcal{G}^K(z, t) &= \sum_{j \in \mathbb{N}_0^s} z^j \dot{P}_j(t) = \\ &= \sum_{j \in \mathbb{N}_0^s} z^j \sum_{\ell \in \mathbb{N}_0^s} P_\ell(t) \sum_{r \in \mathcal{R}_{j-\ell}} k(r) [\ell]_{\alpha(\cdot, r)} \\ &= \sum_{j \in \mathbb{N}_0^s} z^j P_j(t) \sum_{r \in \mathcal{R}} k(r) [j]_{\alpha(\cdot, r)} = \\ &= \sum_{j \in \mathbb{N}_0^s} \sum_{r \in \mathcal{R}} k(r) z^{\beta(\cdot, r)} z^{j-\beta(\cdot, r)} \cdot \\ &\quad \cdot P_{j-\beta(\cdot, r)+\alpha(\cdot, r)}(t) [j-\beta(\cdot, r)+\alpha(\cdot, r)]_{\alpha(\cdot, r)} \\ &= \sum_{r \in \mathcal{R}} z^{\alpha(\cdot, r)} \sum_{j \in \mathbb{N}_0^s} k(r) [j]_{\alpha(\cdot, r)} z^{j-\alpha(\cdot, r)} = \\ &= \sum_{r \in \mathcal{R}} k(r) z^{\beta(\cdot, r)} \left( \frac{\partial}{\partial z} \right)^{\alpha(\cdot, r)} \mathcal{G}^K(z, t) \\ &= \sum_{r \in \mathcal{R}} k(r) z^{\alpha(\cdot, r)} \left( \frac{\partial}{\partial z} \right)^{\alpha(\cdot, r)} \mathcal{G}^K(z, t) = \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 &= \sum_{r' \in (R')} * \sum_{r \in \mathcal{R}_{x(r')}} k(r) z^{\alpha(\cdot, r) + x(r')} \left( \frac{\partial}{\partial z} \right)^{\alpha(\cdot, r)} \mathcal{G}^K(z, t) \\
 &- \sum_{r' \in (R')} * \sum_{r \in \mathcal{R}_{x(r')}} k(r) z^{\alpha(\cdot, r)} \left( \frac{\partial}{\partial z} \right)^{\alpha(\cdot, r)} \mathcal{G}^K(z, t) = \\
 &= \sum_{r' \in (R')} * z^{x(r')} \tilde{q}_{r'}(\mathcal{G}^K, z, t) \\
 &- \sum_{r' \in (R')} * \tilde{q}_{r'}(\mathcal{G}^K, z, t) = \\
 &= \sum_{r' \in (R')} * (z^{x(r')} - 1) \tilde{q}_{r'}(\mathcal{G}^K, z, t) .-
 \end{aligned}$$

Amint a bizonyításból kitűnik, fennáll a

$$(15) \quad \partial_{M+1} \mathcal{G}^K(z, t) = \sum_{r \in \mathcal{R}} k(r) (z^{\beta(\cdot, r)} - z^{\alpha(\cdot, r)}) \left( \frac{\partial}{\partial z} \right)^{\alpha(\cdot, r)} \mathcal{G}^K(z, t)$$

egyenlet is.

Egy további evolúciós egyenlet található a 4.1. tételben.

### 3.4. FELTÉTELES MOMENTUMSEBESSÉGEK

[55, 73, 163] nyomán definiáljuk az alábbi fogalmat.

5. Definíció: Legyen  $\eta: \Omega \times \mathbb{R}_0^+ \rightarrow \mathbb{N}_0^M$  egy folytonos idejű, diszkrét állapotterű Markov-folyamat, és legyen  $k \in \mathbb{N}$ .  $\eta$   $k$ -adik feltételes momentumsebessége (a  $j$  feltétel mellett, a  $t$  időpontban):

$$D_k(\eta, j, t) := \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} E((\eta(\cdot, t+\tau) - \eta(\cdot, t))^k | \eta(\cdot, t) = j)$$

minden olyan  $j \in \mathbb{N}_0^M$  és  $t \in \mathbb{R}_0^+$  mellett, amelyre a jobboldalon szereplő határérték létezik.

Kiszámítjuk egy összetett kémiai reakció sztochasztikus modelljére az első és a második feltételes momentumsebességet, más néven a feltételes várható sebességet, és a feltételes szórássebességet.

7. Tétel: Legyen az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  összetett kémiai reakció sztochasztikus modellje  $\xi$ , determinisztikus modelljében pedig a komponens képződési vektort megadó függvény  $f$ . Ekkor

$$D_1(\xi, j, t) = f(j) \quad (\forall t \in \mathbb{R}_0^+, j \in \mathbb{N}_0^S).$$

Bizonyítás:

$$D_1(\xi, j, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} E(\xi(\cdot, t+\tau) - \xi(\cdot, t) | \xi(\cdot, t) = j) =$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \left[ \sum_{\ell \in \mathbb{N}_0^S \setminus \{j\}} (\ell - j) a_{\ell j} + o_{\ell}(\tau) \right] =$$

$$\sum_{\ell \in \mathbb{N}_0^S \setminus \{j\}} (\ell - j) \sum_{r \in \mathcal{R}_{\ell-j}} k(r) j^{\alpha(\cdot, r)} = f(j). -$$

3. Példa: Az eddigiek alapján világos, hogy az

$$0 \xrightarrow{\lambda} x \quad (\lambda \in \mathbb{R}^+)$$

reakció sztochasztikus modellje egy  $\lambda$  paraméterű Poisson-folyamat. Determinisztikus modellje pedig az

$$\dot{x} = \lambda =: f(x)$$

differenciálegyenlet. Feltételes momentumsebességei:

$$D_k(\xi, j, t) = \lambda \quad (k \in \mathbb{N}, j \in \mathbb{N}_0, t \in \mathbb{R}_0^+).$$

8. Tétel: Legyen az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  összetett kémiai reakció sztochasztikus modellje  $\xi$ . Ekkor minden rögzített  $j \in \mathbb{N}_0^{\mathcal{S}}$  és  $t \in \mathbb{R}_0^+$  esetén

$$D_2(\xi, j, t) = \sum_{r \in \mathcal{R}} (\beta(\cdot, r) - \alpha(\cdot, r)) (\beta(\cdot, r) - \alpha(\cdot, r))^T k(r) j^{\alpha(\cdot, r)},$$

és ez a pozitív szemidefinit  $D_2(\xi, j, t)$  biztosan nem pozitív definit, ha a sztöchiometriai tér dimenziója kisebb, mint  $M$  (tehát például konzervatív reakciók esetén).

Bizonyítás:

$$D_2(\xi, j, t) =$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} E((\xi(\cdot, t+\tau) - \xi(\cdot, t))^2 | \xi(\cdot, t) = j) =$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \sum_{\ell \in \mathbb{N}_0^{\mathcal{S}} \setminus \{j\}} (\ell - j)(\ell - j)^T a_{j\ell} \tau + o_{\ell}(\tau) =$$

$$\sum_{r \in \mathcal{R}} (\beta(\cdot, r) - \alpha(\cdot, r)) (\beta(\cdot, r) - \alpha(\cdot, r))^T k(r) j^{\alpha(\cdot, r)}.$$

A második állítás  $D_2(\xi, j, t)$  alakjából nyilvánvaló.-

6. Megjegyzés: Felvetődik az a kérdés, hogy a feltételes szórássebesség mikor egyezik meg a szórásnégyzet (!) sebességével, azaz idő szerinti deriváltjával. A Poisson-folyamatnál fennáll ez a megegyezés (mindkettő értéke  $\lambda$ ), általában azonban nem ismerjük a választ. Az első momentumsebességre vonatkozó analóg kérdésre a teljes választ a 4. fejezetben fogjuk megadni.

7. Megjegyzés: Vizsgálni lehetne a sztochasztikus modell közelítését olyan diffúziós folyamattal, amelynek együtthatóit [75, 399. old.; 145, 413. old.]  $D_1$  és  $D_2$  adja meg. Ezzel azonban rendkívül óvatosan kell bánni, mivel itt a magasabbrendű momentumsebességek általában - mint a Poisson-folyamatnál is - nem nullák, szemben a diffúziós folyamattal. V.ö. ezt a 4. fejezettel, illetve Kurtz eredményeivel.

8. Megjegyzés: Nyilvánvaló, hogy konvervativ reakciók feltételes szórássebessége pozitív szemidefinit, de nem pozitív definit. Kérdés, hogy pontosan milyen feltételek esetén lesz (bizonyos  $j$ -kre, vagy minden  $j$ -re)  $D_2(\xi, j, t)$  pozitív definit.

### 3.5. EGYENSULYI ELOSZLÁSOK

#### 3.5.1. Az egycsucsúság egy elégséges feltétele

Ebben a pontban - a 4.2. szakasz előkészítéseként - olyan reakciók egyensúlyi eloszlásának egycsucsúságával foglalkozunk, amelyekben egy belső komponens van, és amelyek sztochasztikus modellje egy születési-halálozási folyamat.

6. Definíció: [138, 144. old.]: A  $\{\pi_j; j \in \mathbb{N}_0\}$  eloszlás egycsucsú, ha a

$$\pi_1 - \pi_0, \pi_2 - \pi_1, \pi_3 - \pi_2, \dots$$

sorozatban pontosan egy előjelváltás van, azaz

$$\exists! a \in \mathbb{N}_0 \quad \pi_{a+1} - \pi_a < 0 \leq \pi_a - \pi_{a-1} \quad (\pi_{-1} := 0).$$



Medgyessy egy tételét [138, 146. old.] általánosítva elégséges feltételt adunk arra, hogy egy diszkrét eloszlás mikor lesz egycsucu.

1. Lemma: Tegyük fel, hogy

$$\gamma: \mathbb{N}_0 \rightarrow \mathbb{R}^+ \quad \text{és} \quad \delta: \mathbb{N}_0 \rightarrow \mathbb{R}^+$$

olyan függvények, amelyekre

$$(16) \quad \gamma(j) + \delta(j) \geq 1 \quad (j \in \mathbb{N}_0)$$

teljesül, és tegyük fel, hogy a  $\{\pi_j; j \in \mathbb{N}_0\}$  eloszlás olyan, hogy

$$(17) \quad \pi_j \geq \gamma(j)\pi_{j+1} + \delta(j)\pi_{j-1} \quad (j \in \mathbb{N}).$$

Ekkor  $\{\pi_j; j \in \mathbb{N}_0\}$  egycsucu.

Bizonyítás: Megmutatjuk, hogy ha  $a \in \mathbb{N}_0$ -ban az eloszlás megváltozása előjelet vált, akkor  $a$ -tól kezdve monoton csökken. Tegyük fel tehát, hogy

$$\pi_{a+1} - \pi_a < 0 \leq \pi_a - \pi_{a-1} \quad (\pi_{-1} := 0).$$

Ekkor (17)-et felhasználva kapjuk, hogy

$$\pi_{a+2} - \pi_{a+1} < \frac{\pi_{a+1} - \delta(a+1)\pi_a}{\gamma(a+1)} - \pi_{a+1} =$$

$$(\pi_{a+1} - \pi_a) \frac{\delta(a+1)}{\gamma(a+1)} + \frac{1 - \gamma(a+1) - \delta(a+1)}{\delta(a+1)} \pi_{a+1} \leq 0. -$$

9. Tétel: Tegyük fel, hogy egy összetett kémiai reakcióban  $M=1$ , és, hogy a reakció sztochasztikus modellje születési-halálozási folyamat

$$\psi(j) := \psi_0, \quad \text{illetve} \quad \mu(j) := \sum_{i \in \ell^*} \mu_i j^i$$

$$(j \in \mathbb{N}_0; \psi_0 \in \mathbb{R}^+; \mu_i \in \mathbb{R}_0^+, i \in \ell^*, \ell \in \mathbb{N})$$

születési, illetve halálozási aránnyal. Ekkor a reakció sztochasztikus modelljének létezik egyetlen stacionárius eloszlása, és az egycsucu.

1. Bizonyítás: A stacionárius eloszlás létezése és egyértelmősége a Karlin-McGregor feltétel [105] teljesüléséből következik. A reakció stacionárius eloszlására a 3.F.3. tétel alapján:

$$(18) \quad (\mu(j) + \psi(j)) \pi_j = \mu(j+1) \pi_{j+1} + \psi(j-1) \pi_{j-1}$$

$$(\pi_{-1} := 0, j \in \mathbb{N}_0),$$

ahonnan átrendezéssel, továbbá  $\psi$  speciális alakját, és  $\mu$  monotonitását felhasználva:

$$\begin{aligned} \pi_j &= \pi_{j+1} \frac{\mu(j+1)}{\mu(j) + \psi(j)} + \pi_{j-1} \frac{\psi(j-1)}{\mu(j) + \psi(j)} \geq \\ &\geq \pi_{j+1} \frac{\mu(j)}{\mu(j) + \psi(j)} + \pi_{j-1} \frac{\psi_0}{\mu(j) + \psi(j)}. \end{aligned}$$

Alkalmazva az 1. lemmát a

$$\gamma(j) := \frac{\mu(j)}{\mu(j) + \psi(j)}, \quad \delta(j) := \frac{\psi_0}{\mu(j) + \psi(j)} \quad (j \in \mathbb{N}_0)$$

szereposztással a bizonyítandó állítást kapjuk. -

2. Bizonyítás: Születési-halálozási folyamatról lévén szó (18) mellett - amint az teljes indukcióval könnyen belátható -

$$(19) \quad \mu(j)\pi_j = \psi(j-1)\pi_{j-1} \quad (j \in \mathbb{N})$$

is teljesül. (19)-ből pedig ezt kapjuk:

$$(20) \quad \pi_j - \pi_{j-1} = \pi_j \frac{\psi(j-1) - \mu(j)}{\psi(j-1)} = \pi_j \frac{\psi_0^{-\mu(j)}}{\psi_0},$$

ahonnan látható, hogy a

$$\mathbb{N}_0 \ni j \mapsto \pi_j - \pi_{j-1} \quad (\pi_{-1} := 0)$$

sorozatban pontosan egy előjelváltás van. -

9. Megjegyzés: A 2. bizonyításból kitűnik, hogy  $\mathfrak{X}_\psi \subset \mathbb{R}^+$  esetén a

$$(21) \quad \mathbb{N}_0 \ni j \mapsto h(j) := \psi(j-1) - \mu(j) \in \mathbb{R}$$

összefüggéssel definiált  $h$  függvény előjelváltásainak száma határozza meg  $\{\pi_j; j \in \mathbb{N}_0\}$  csucsainak számát, ezért az 1. tétel általánosabban is megfogalmazható lett volna.

3.5.2. Elégséges feltételek arra, hogy a stacionárius eloszlás Poisson-eloszlás legyen

"Tekintettel arra a folyamatos vitára, amely a kémiai reakciókban végbemenő fluktuációkról zajlik, hasznosnak tűnik akár csak egy világosan megfogalmazott eredmény is." Van Kampen [193, 333. old.] 1976-ban leírt mondata az azóta eltelt időben semmit sem veszített érvényességéből.

Mig egy matematikus számára nyilvánvaló, hogy összetett kémiai reakciók sztochasztikus modelljében a stacionárius eloszlás igen ritkán lesz Poisson-eloszlás, addig fizikusok és fizikai-kémikusok azon lepődnek meg ([148, 782. old.; 200, 289. old.]), hogy a stacionárius eloszlás időnként nem Poisson típusu. Többen foglalkoztak ennek megmutatásával [49, 76, 82, 193], de még ezek a dolgozatok is elsősorban a Poisson-eloszlástól - mint alapvető jelentőségűtől - való eltérésére koncentrálnak.

Egyedül Whittle [197] dolgozatában szerepel elégséges feltétel arra, hogy mikor lesz a stacionárius eloszlás Poisson-eloszlás, de ő nem pontosan a miénkkel azonos feltevéseken alapuló modellt vizsgált. Így szükségesnek látszott, hogy pontosan megfogalmazott elegendő feltételeket keressünk legalább bizonyos reakcióosztályokon belül. Alább ismertetendő eredményeinkből kitűnik, hogy általában nagyon kevés reakció vezet Poisson-eloszlásra: az egyes, tekintetbe vett reakcióosztályokon belül az ilyenek általában egy alacsonyabb dimenziós részsokaságot képeznek.

### 3.5.2.1. Egyszerű születési-halálozási reakciók

10. Tétel [59]: Ha egy egyszerű születési-halálozási folyamatnak létezik stacionárius eloszlása, akkor az pontosan akkor Poisson-eloszlás, ha a folyamat lineáris, azaz, ha a (3.F.5) és (3.F.7) képlet jelöléseivel  $\varphi_m (m \in M^*)$  homogén lineáris függvény.

Bizonyítás: A 3.F.4. tételből következik, hogy ha létezik stacionárius eloszlás, akkor az

$$(22) \quad \pi_j = \text{konst} \frac{\alpha^j}{\sum_{m \in M^*} \pi_m^* \varphi_m(1) \dots \varphi_m(j_m)} \quad (j \in \mathbb{N}_0^M)$$





alku, ahol  $\alpha \in \mathbb{R}^M$  a (3.F.8) egyenletrendszer megoldása. Teljes indukcióval látható, hogy a (22) eloszlás pontosan akkor

$$(23) \quad \pi_j = \exp \left( - \sum_{m \in M^*} \lambda_m \right) \frac{\lambda_j^j}{j!}$$

$$(j \in \mathbb{N}_0^M; \lambda \in (\mathbb{R}^+)^M; \lambda_m := \text{pr}_m \lambda; m \in M^*)$$

alku, ha  $\varphi_m (m \in M^*)$  homogén lineáris függvény. -

1. Következmény: Ha egy összetett kémiai reakció sztochasztikus modellje egyszerű születési-halálozási folyamat, és a folyamatnak létezik stacionárius eloszlása, akkor az pontosan akkor Poisson-eloszlás, ha a reakció nyílt rekeszrendszer. Eredményünk összhangban áll Gans [75, 692. old.] eredményével.

10. Megjegyzés:

(i) A tételben tehát a "szorzatformula" [108] egy speciális esetét használtuk fel.

(ii) Amint (23)-ból kitűnik, vektoriális folyamatok esetén akkor nevezzük a stacionárius eloszlást Poisson-eloszlásnak, ha koordinátái független Poisson-eloszlású valószínűségi változók.

4. Példa: A

$$0 \xrightarrow{a} X \quad kX \xrightarrow{b} (k-1)X$$

$$(a, b \in \mathbb{R}^+, k \in \mathbb{N})$$

reakció, bár sztochasztikus modellje egyszerű születési-halálozási folyamat, a tétel szerint általában nem vezet

Poisson-eloszlásra, kivéve a  $k=1$  esetet. Ennek a speciális állításnak egy másik általánosításaként megvizsgáltuk, hogy azoknak a reakcióknak a sztochasztikus modellje, amelyeké egydimenziós születési-halálozási folyamat, mikor vezet Poisson-eloszlásra. Kiderült [187, 188], hogy csak akkor, ha bizonyos összefüggések állanak fenn a születési és a halálozási arányt megadó polinomok együtthatói között. Eközben lényegesen kihasználtuk, hogy az egydimenziós születési-halálozási folyamatok (sztochasztikusan, átmenetenként, v.ö. (3.F.10)) részletesen kiegyensúlyozottak. Később ezt az eredményt sikerült vektoriális folyamatokra általánosítani a részletes kiegyensúlyozottság (egydimenziós esetben automatikusan teljesülő, ld. a 9. tétel 2. bizonyítását) feltételének feltevése mellett. Ezt az eredményt ismertetjük most [176] alapján.

### 3.5.2.2 Polinomiális egyszerű populációs Markov-folyamatok

#### 11. Tétel: Legyen

$$M \in \mathbb{N}; a_m, b_m, c_{mm}, \in \mathbb{N}_0;$$

$$\phi_{m,k} \in \mathbb{R}_0^+ (k \in (a_m)_0^*), \quad \mu_{m,k} \in \mathbb{R}_0^+ (k \in (b_m)_0^*),$$

$$\varphi_{mm',k} \in \mathbb{R}_0^+ (k \in (c_{mm'})_0^*) \quad (m, m' \in M^*; m \neq m')$$

és tegyük fel, hogy ha  $a_m$  (vagy  $b_m$ ) pozitív, akkor  $\phi_{m,a_m}$  is (illetve  $\mu_{m,b_m}$  is). Definiáljuk a  $\phi_m$ ;  $\mu_m$  és  $\varphi_{mm'}$  polinomokat  $m, m' \in M^*; m \neq m'$  esetén a következőképpen:

$$(24) \quad \psi_m(j_m) := \sum_{k \in (a_m)_0^*} \psi_{m,k} j_m^k$$

$$(25) \quad \mu_m(j_m) := \sum_{k \in (b_m)_0^*} \mu_{m,k} j_m^k$$

$$(26) \quad \varphi_{m,m'}(j_m) := \sum_{k \in (c_{mm'})_0^*} \varphi_{mm',k} j_m^k$$

( $j_m \in \mathbb{N}_0$ ;  $j_m$  indexe tulajdonképpen fölösleges!).

Tegyük fel, hogy a 3.F.1. feltevést kielégítő  $\xi: \Omega \times \mathbb{R}_0^+ \rightarrow \mathbb{N}_0^M$  folyamat infinitézimális mátrixának nullától különböző elemeit a most definiált polinomok adják meg a következőképpen:

$$(27) \quad a_{j, j+e_m} = \psi_m(j_m),$$

$$(28) \quad a_{j, j-e_m} = \mu_m(j_m),$$

$$(29) \quad a_{j, j-e_m+e_{m'}} = \varphi_{mm'}(j_m) \quad (j_m := \text{pr}_m j).$$

Tegyük fel továbbá, hogy  $\xi$  (sztochasztikusan, átmenetenként) részletesen kiegyensúlyozott, azaz a  $\{\pi_j; j \in \mathbb{N}_0^M\}$  stacionárius eloszlásra teljesül, hogy

$$(30) \quad a_{j\ell} \pi_j = a_{\ell j} \pi_\ell \quad (j, \ell \in \mathbb{N}_0^M).$$

Ezen feltevések mellett a folyamat stacionárius eloszlása pontosan akkor

$$(31) \quad \pi_j = \exp\left(-\sum_{m \in M^*} \lambda_m\right) \frac{\lambda_j^j}{j!} \quad (j \in \mathbb{N}_0^M)$$

alaku (ahol  $\lambda \in (\mathbb{R}^+)^M$ ;  $\lambda_m := \text{pr}_m \lambda$ ), ha teljesülnek a következő relációk:

$$(32) \quad a_{m+1} = b_m, \quad c_{mm'} = 1, \quad \varphi_{mm',0} = 0;$$

$$(33) \quad \lambda_m = \psi_{m,a_m} / \mu_{m,a_m+1};$$

$$(34) \quad \psi_{m,r} = \left(\psi_{m,a_m} / \mu_{m,a_m}\right) \sum_{k=r+1}^{a_i+1} \binom{k-1}{r} \mu_{m,k}$$

$$(r \in (a_i - 1)_0^*)$$

$$(35) \quad \mu_{m,0} = 0$$

$$(36) \quad \varphi_{m'm,1} = \varphi_{mm',1} \frac{\psi_{m,a_m} \mu_{m',a_{m'}+1}}{\psi_{m',a_m} \mu_{m,a_m+1}}$$

$$(m, m' \in M^*; m < m').$$

Bizonyítás: A részletes kiegyensúlyozottság (amelyet ugró Markov-folyamatok esetében reverzibilitásnak is neveznek) esetünkben a következőt jelenti:

$$(37) \quad \psi_m(j_m) \pi_j = \mu_m(j_m+1) \pi_{j+e_m},$$

$$(38) \quad \varphi_{mm'}(j_m) \pi_j = \varphi_{m'm}(j_m+1) \pi_{j-e_m+e_{m'}},$$

$$(j \in \mathbb{N}_0^M; m, m' \in M^*).$$



(24)-(26)-ot és (31)-et behelyettesítve (37)-(38)-ba azonnal kapjuk (32)-t. A behelyettesítéskor a két oldalon kapott  $(M,1)$ -polinomok együtthatóinak összevetéséből ez adódik:

$$(39) \quad \psi_{m,0} = \lambda_m (\mu_{m,0} + \dots + \mu_{m,a_m+1})$$

$$\psi_{m,0} + \psi_{m,1} = \lambda_m \left( \binom{1}{0} \mu_{m,1} + \binom{2}{1} \mu_{m,2} + \dots + \binom{a_m+1}{a_m} \mu_{m,a_m+1} \right)$$

...

$$(40) \quad \psi_{m,k-1} + \psi_{m,k} = \lambda_m \left( \binom{k}{0} \mu_{m,k} + \binom{k+1}{1} \mu_{m,k+1} + \dots + \binom{a_m+1}{a_m+1-k} \mu_{m,a_m+1} \right)$$

...

$$\psi_{m,a_m-1} + \psi_{m,a_m} = \lambda_m \left( \binom{a_m}{0} \mu_{m,a_m} + \binom{a_m+1}{1} \mu_{m,a_m+1} \right)$$

$$(41) \quad \psi_{m,a_m} = \lambda_m \mu_{m,a_m+1}$$

$$(42) \quad \varphi_{m'm,1} \lambda_{m'} = \varphi_{mm',1} \lambda_m \quad (m < m').$$

Azt mondhatjuk tehát, hogy van egy  $\sum_{m \in M}^* (a_m + 2) + \binom{M}{2}$  számú egyenletből álló rendszerünk a következő

$$M + \sum_{m \in M}^* (a_m + 2) + \sum_{m \in M}^* (a_m + 1) + M(M-1) = 2 \sum_{m \in M}^* a_m + M^2 + 3M$$

számu változóra:

$$\lambda_m; \mu_{m,a_m+1}, \dots, \mu_{m,0}; \psi_{m,a_m}, \dots, \psi_{m,0}; \varphi_{mm',1}$$

$$(m, m' \in M^*).$$

Tekintsük ismeretleneknek a következőket:

$\lambda_m$ ; és, ha  $a_m > 0$ , akkor  $\psi_{m, a_m-1}, \dots, \psi_{m, 0}$ ; és

$\varphi_{m', m, 1} \quad (m < m')$ .

$\lambda_m$  kifejezhető (41)-ből:

$$\lambda_m = \psi_{m, a_m} / \mu_{m, a_m+1}.$$

Nyilvánvaló, hogy a fennmaradó egyenletrendszernek létezik egyetlen pozitív megoldása a  $\psi_{m, r} \quad (r \in (a_m - 1)_0^*)$  és  $\gamma_{m', m, 1} \quad (m < m'; m, m' \in M^*)$  változóiban. Felhasználva, hogy (40) fennáll minden  $m \in M^*$  mellett, indukcióval kapjuk (34)-et. A  $\lambda_m$ -re és  $\psi_{m, 0}$ -ra kapott kifejezéseket (39)-be írva adódik (35). (36) pedig egyszerű átrendezettje (42)-nek. —

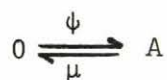
5. Példa: A

$$kA(m) \xrightleftharpoons[\mu_{m, k+1}]{\psi_{m, k}} (k+1)A(m) \quad (k \in (a_m)_0^*)$$

$$kA(m) \xrightarrow{\varphi_{mm', k}} A(m') + (k-1)A(m) \quad (k \in (c_{ij})_0^*)$$

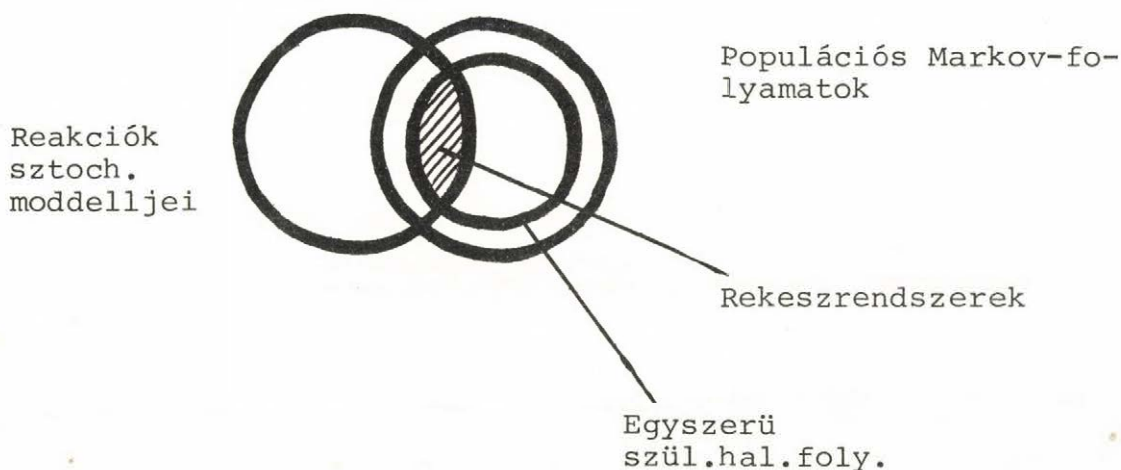
$(m, m' \in M^*)$

Összetett kémiai reakció tehát pontosan akkor vezet Poisson-eloszlásra, ha a megfelelő sebességi állandók összefüggnek, és a köztük fennálló összefüggést (33), (34) és (36) adja meg. Abban a speciális esetben, amikor  $M=1$ ,  $c_{11}=0$ ,  $a_1=0$ , a



reakciót kapjuk, amelynél a megkötések nem jelentenek megszorítást a sebességi állandókra; ennek tehát mindig Poisson-eloszlás a stacionárius eloszlása.

11. Megjegyzés: Érdekes talán kiemelni, hogy a 10. tételben szereplő egyszerű születési-halálozási folyamat, és a populációs Markov-folyamatok (lásd pl. [109]) közé tartozó 11. tételbeli folyamat közötti lényeges különbség abban van, hogy az elsőnél a születési arányok az állapottól független állandók. Az egyes típusok közötti kapcsolatokat mutatja az 1. ábra.



1. ÁBRA

#### 4. A DETERMINISZTIKUS ÉS A SZTOCHASZTIKUS MODELL KAPCSOLATÁRÓL

##### 4.1 A KÉT MODELL IDŐBELI LEFUTÁSÁNAK ÖSSZEVETÉSE

Legyen az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  összetett kémiai reakcióban

$$P^K(\bar{c}) := \sum_{r \in \mathcal{R}} k(r)(\beta(., r) - \alpha(., r))[\bar{c}]_{\alpha(., r)} \quad (\bar{c} \in \mathbb{R}^{\mathcal{S}}).$$

( $P^K$  tehát a kinetikai differenciálegyenlet jobboldalán álló polinomhoz hasonlít, csak úgy definiáltuk, hogy a kombinatorikus sztochasztikus modellel való összevetéshez jobban lehessen majd használni.) Legyen a reakció kombinatorikus sztochasztikus modellje  $\xi^K$ .

1. Definíció: Azt mondjuk, hogy az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  reakció kombinatorikus sztochasztikus modellje átlagban konzisztens, ha fennáll, hogy

$$(1) \quad (E \xi^K)' = P^K \circ E \xi^K.$$

1. Tétel: A fenti jelölésekkel

$$(2) \quad (E \xi^K)' = E(P^K \circ \xi^K)$$

teljesül.

Bizonyítás: A (3.15) képletből kiindulva " $z_m$  szerinti deriválással és  $z := \frac{1}{m}$  helyettesítéssel" kapjuk a bizonyítandó egyenlőség  $m$ -edik sorát ( $m \in \mathbb{M}^*$ ):



$$\begin{aligned}
 (E\xi_m^K)'(t) &= \partial_m \partial_{M+1} \mathcal{G}(1_{=M}, t) = \\
 &= \sum_{r \in \mathcal{R}} k(r) (\beta(m, r) 1_{=M}^{\beta(\cdot, r) - e_m} - \alpha(m, r) 1_{=M}^{\alpha(\cdot, r) - e_m}) \cdot \\
 &\quad \cdot \left( \frac{\partial}{\partial z} \right) \mathcal{G}(1_{=M}, t) \\
 &= \sum_{r \in \mathcal{R}} k(r) (\beta(m, r) - \alpha(m, r)) E([\xi^K(t)]_{\alpha(\cdot, r)}) = \\
 &= E(f_m^K \circ \xi^K)(t). -
 \end{aligned}$$

1. Megjegyzés: A tételt kémiaiailag is érdekes speciális esetekre elsőként Siegert [158, 1714. old] és Rényi [150, 87. old.] bizonyította be. Azóta számos további speciális esetét is bebizonyították. (Lásd erről [137]-et. Egy speciális esetet tartalmaz [132].) - A tétel az abszolút valószínűségekre vonatkozó (3.11) egyenletből is bizonyítható.

Egy viszonylag általános esettel - amely (1) és (2) jobboldalának összevetéséből azonnal adódik - különösen sokan foglalkoztak.

2. Tétel [83, 17. old.]: Az átlagban való konzisztenciához elégséges, hogy a reakció elsőrendű legyen, azaz minden elemi reakció reaktáns komplexének a hossza legfeljebb 1 legyen.-

2. Megjegyzés: Ezt a tételt közvetlenül - az általános 1. tételre való hivatkozás nélkül - Hárs Vera bizonyította be szakdolgozatában. Többen is bizonyították a tételt rekeszrendszerekre - amelyek az elsőrendű reakcióknak speciális esetei -, de eredményüket általában úgy fogalmazták meg, mintha elsőrendű reakciókra vonatkoznék [42, 994. old.; 75. 693. old.; 134, 82. old.].

3. Megjegyzés: Ebbe a szakaszba is beletartozik a 3.7. tétel állítása, amely úgy is fogalmazható, hogy tetszőleges összetett kémiai reakció sztochasztikus modellje lokálisan (sajnos, itt a "lokális" szó időpontra, és nem helyre utal) ugyanúgy viselkedik, mint a determinisztikus modell.

4. Megjegyzés: Kurtz mindenképpen idekivánczó eredményeit [116-127] - amelyek részletes magyar nyelvű ismertetése a bizonyításvázlatok kiegészítésével együtt megtalálható Kun A. [115] szakdolgozatában -, valamint ezeknek Arnold [17, 18, 20, 21] által kimondott általánosításait e helyen csak nemformális alakban tudjuk ismertetni.

Miután kiderült, hogy az átlagban való konzisztencia általában nem teljesül, többen is bizonyították egyes egészen speciális reakciókra, hogy a sztochasztikus modell termodinamikai határértékben megegyezik a determinisztikus-sal. Ez azt jelenti, hogy ha a részecskék számát és a térfogatot úgy növeljük, hogy eközben az egyes komponensek koncentrációja (egységnyi térfogatra jutó darabszáma) állandóhoz tart, akkor a két modell egymáshoz közelít. Ráadásul a determinisztikus körüli ingadozás - ezt egy speciális esetben már Delbrück [43] is igazolta - normális eloszlású. Más szavakkal érvényes a nagy számok törvénye, a centrális határeloszlástétel és teljesül az invariancia-elv. Ezeket az állításokat fogalmazta meg és bizonyította be Kurtz hosszú, mély eredményekre támaszkodó cikksorozatában [116-127] a kombinatorikus sztochasztikus modellre, és ezeket általánosította Arnold egy a diffúzió jelenlétében végbemenő (tehát inhomogén) reakciókra felírt lokális modellre.

Eddig a sztochasztikus és a determinisztikus modell közti hasonlóságról esett szó, most egy gyakorlati példa kapcsán a két modell közti különbségre vonatkozó megjegyzéseket tesszünk.

1. Példa: A [7] és [12] dolgozatban az



Michaelis-Menten reakciót vizsgáltuk az  $[E](0)=1$  kezdeti feltétel mellett. Ebben az igen speciális esetben a sztochasztikus modell minden jellemzője kiszámítható, és ebből kiderült, hogy a várható érték és a determinisztikus modell megoldása között jelentős eltérés léphet fel. Ennek a speciális esetnek a vizsgálatát a biokémiai gyakorlat motiválta, ugyanis előfordul, hogy bizonyos enzimekből egy jól körülhatárolt térrészben (például egy sejtben) csak egy, vagy legfeljebb néhány molekula van jelen. A mai kísérleti technikai szint mellett is elképzelhető, hogy el lehet azt a döntő fontosságú kísérletet végezni, amelyben ellenőrizhetően ez és csak ez a reakció menne végbe és a - például vörös vértestbe bezárt - enzimből valóban csak egyetlen molekula lenne jelen.

Ezek a számítások azért is tanulságosak, mert más biokémiai jelenségek leírásánál is (például nukleinsavak közti reakcióknál, hormon-receptor kölcsönhatásoknál stb.) hasonló formális összetett kémiai reakciók szereplnek, hasonlóan extrém kezdeti feltételekkel.

Hangsúlyozzuk, hogy a determinisztikus és a sztochasztikus modell közti eltérés makroszkópicusan is mérhetővé válhat, ha sok, egymással azonos és egymástól független példányban megy végbe a reakció, ilyenkor ugyanis a sztochasztikus modellbeli várható érték közelítését mérjük.



#### 4.2. A KÉT MODELL EGYENSULYI VISELKEDÉSÉNEK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

Közelítő számításokra [141, 142] alapul az a nézet, amely szerint egy összetett kémiai reakcióban

(i) a determinisztikus modell egyensúlyi pontjainak és a sztochasztikus modellből számolt stacionárius eloszlás szélsőértékhelyeinek a száma megegyezik;

(ii) a determinisztikus modell egyensúlyi pontjai megegyeznek, vagy közel vannak a stacionárius eloszlás szélsőértékhelyeihez;

(iii) stabilis (vagy aszimptotikusan stabilis) egyensúlyi pontoknak maximumok (csucsek), instabilisoknak pedig minimumok felelnek meg.

Meg fogjuk mutatni, hogy már az első állítás sem teljesül [61]. Ehhez - lehetőség szerint - nem egyedi példa-reakciókat mutatunk, hanem bizonyos reakcióosztályokon belül adunk elégséges feltételt arra, hogy a reakciónak egy vagy több (determinisztikus) egyensúlyi pontja, illetve a stacionárius eloszlásnak egy, vagy több szélsőértéke legyen. A reakciókra (illetve determinisztikus modelljükre) vonatkoztatva bevezetjük az unistacionárius és multistacionárius elnevezést, a reakciók sztochasztikus modelljére gondolva pedig az unimodális, illetve a multimodális jelzőt.

Meg kell itt emlitenünk Cobb - több további szempontból is érdekes - [38] dolgozatát, amelyben egymásnak megfeleltetett - nem reakciókinetikai! - determinisztikus és sztochasztikus modellekről derül ki, hogy az egyensúlyi pontok helye és a stacionárius eloszlás extrémhelyei eltérnek egymástól.



3. Tétel: A 3.9 tételben szereplő összetett kémiai reakciók unistacionáriusak.

Bizonyítás: A 3.7. tétel miatt ezen reakciókban a komponens képződési vektor az  $x \in \mathbb{R}_0^+$  helyen:

$$f(x) = \tilde{\psi}(x) - \tilde{\mu}(x) = \psi_0 - \sum_{i \in \ell^*} \mu_i x^i,$$

(ahol  $\tilde{\psi}$  és  $\tilde{\mu}$  a  $\psi$  és  $\mu$  függvény  $\mathbb{R}_0^+$ -ra való természetes kiterjesztése). Mivel  $f(0) > 0$ ;  $\lim_{x \rightarrow \infty} f = -\infty$ ;  $f'(x) < 0$  ( $x \in \mathbb{R}^+$ ), ezért pontosan egy olyan  $x^* \in \mathbb{R}^{+\infty}$  pont létezik, amelyre  $f(x^*) = 0$ . -

2. Példa: Egy mechanizmus, amelyre a fenti állítás vonatkozik, az alábbi:

$$(3) \quad 0 \rightleftharpoons X \leftarrow 2X \leftarrow \dots \leftarrow \ell X \quad (\ell \in \mathbb{N}).$$

4. Tétel: A

$$(4) \quad 0 \rightleftharpoons_q X \quad (\alpha, \beta \in \mathbb{R}^+; q \in \mathbb{N} \setminus \{1\})$$

reakció rögzített  $\alpha, \beta \in \mathbb{R}^+$  és  $q \in \mathbb{N} \setminus \{1\}$  esetén unistacionárius, és létezik olyan  $q \in \mathbb{N} \setminus \{1\}$  és olyan kezdeti feltétel, amely mellett multimodális.

Bizonyítás: Az unistacionaritás közvetlenül következik abból, hogy itt  $f(x) = \alpha - \beta q x^q$  ( $x \in \mathbb{R}_0^+$ ); de alkalmazhatjuk a zéró-deficiencia tételt is (2.F.6. tétel).

Mivel ez esetben a 3. Függelék jelöléseivel:

$$a_{j, j+q} = \alpha \quad a_{j+q, j} = \beta(j+q)^q \quad (j \in \mathbb{N}_0)$$

ezért az abszolút valószínűségekre vonatkozó alapegyenletek:

$$\dot{P}_j(t) = \alpha P_{j-q}(t) + \beta(j+q)^q P_{j+q}(t) - (\alpha + \beta j^q) P_j(t),$$

s ez a rendszer  $q$  számú olyan rendszerre esik szét, amelyek mindegyike hasonló egy születési-halálozási folyamat alap-egyenletéhez. Ebből látható, hogy a stacionárius eloszlás  $q$  számú egycsucu eloszlás keveréke, ahol a keverék súlyai a folyamat kezdeti eloszlásának tagjai. Az, hogy a keverék összetevői, vagyis a

$$\{\pi_0, \pi_q, \pi_{2q}, \dots\}, \{\pi_1, \pi_{q+1}, \pi_{2q+1}, \dots\}, \dots, \{\pi_{q-1}, \pi_{2q-1}, \dots\}$$

eloszlások egycsucuak, a 3.1. lemmából következik.

Nyilvánvaló, hogy például az első és az utolsó eloszlás  $0,5 - 0,5$  súlyokkal vett keveréke elég nagy  $q$  esetén többcsucu lesz. -

5. Megjegyzés: Kérdés, hogy meg lehet-e adni olyan unistacionárius reakciót is, amely determinisztikus kezdeti feltétel mellett is multimodális.

3. Példa: A



reakció az  $\alpha=39.168$ ,  $\beta=34.64$ ,  $\gamma=10.2$ ,  $\delta=1$  sebességi állandó értékek mellett multistacionárius és unimodális.

Bizonyítás: A kinetikai differenciálegyenlet jobboldala

$$f(x) = -x^3 + 10.2x^2 - 34.64x + 39.168 \quad (x \in \mathbb{R}_0^+).$$

Ennek az  $f$  polinomnak három pozitív gyöke van, azaz a determinisztikus modellnek három egyensúlyi pontja van:

$$x_1^* = 3.2, x_2^* = 3.4, x_3^* = 3.6.$$

A reakció sztochasztikus modellje születési-halálozási folyamat a

$$\psi(j) := 10.2j^2 + 39.168 \quad (j \in \mathbb{N}_0)$$

születési és

$$\mu(j) := j^3 + 34.64j \quad (j \in \mathbb{N}_0)$$

halálozási aránnyal. A 3.9. tétel 2. bizonyításában szereplőkhöz hasonlóan itt is részletesen kiegyensúlyozott a folyamat, azaz

$$\pi_{j+1}\mu(j+1) = \pi_j\psi(j)$$

teljesül, ennél fogva  $\{\pi_j; j \in \mathbb{N}_0\}$  maximuma ott van, ahol  $\pi_{j+1} - \pi_j < 0$  először teljesül, vagyis ahol a  $h(j) := \psi(j) - \mu(j+1)$  ( $j \in \mathbb{N}_0$ ) összefüggéssel definiált  $h$  függvény először vesz fel negatív értéket. Mivel

$$h(j) = -j^3 + 7.2j^2 - 37.64j + 3.528,$$

ezért, ha  $\tilde{h}$  jelöli  $h$  természetes kiterjesztését  $\mathbb{R}_0^+$ -ra, akkor  $\tilde{h}(0) > 0$ ,  $\tilde{h}(1) < 0$ ,  $\tilde{h}$  szigorúan csökken az  $[1, +\infty)$  intervallumon, így a stacionárius eloszlás maximális tagja  $\pi_1$ , és  $\{\pi_j\}$  egycsucsú. -

6. Megjegyzés: Az (5) mechanizmust, - amely az elsőrendű fázisátalakulás legegyszerűbb kémiai modellje - Schlögl [155] nyomán többen is [103, 133] részletesen vizsgálták. A mechanizmus más sebességi állandók mellett lehet egyszerre multistacionárius és multimodális is, v.ö. az alábbi, 5. tétellel.

5. Tétel: Legyen  $b, \delta \in \mathbb{R}$  olyan, hogy

$$(6) \quad 2 < \delta + 1 < b$$

és

$$(7) \quad 9b^4 + 19b^3 + (21/4)b^2 + 4\delta^2(b+1)^2 < \\ (21/2)b + 23/4 + \delta^6/27 + (2/3)\delta^4(b+1),$$

legyen továbbá a (6) és (7) feltételeket kielégítő  $b$  és  $\delta$  számokra

$$\begin{aligned} A(b, \delta) &:= 3(b+1), \\ B(b, \delta) &:= 3(b^2-1) - \delta^2, \\ C(b, \delta) &:= b^3 + 3b^2 - b\delta^2 - \delta^2 - 2. \end{aligned}$$

Akkor azok az összetett kémiai reakciók, amelyeknek sztochasztikus modellje születési-halálozási folyamat a

$$\psi(j) := A(b, \delta)j^2 + C(b, \delta) \quad (j \in \mathbb{N}_0)$$

születési és

$$\mu(j) := j^3 + B(b, \delta)j \quad (j \in \mathbb{N}_0)$$

halálozási aránnyal multimodális és multistacionárius.



Bizonyítás: A sztochasztikus modellt úgy konstruáltuk, hogy  $h$ -nak három, különböző egész intervallumokba eső pozitív gyöke legyen, ahol

$$h(j) := \psi(j) - \mu(j+1) = -(j-b+\delta)(j-b)(j-b-\delta).$$

Ez a három gyök  $b-\delta$ ,  $b$  és  $b+\delta$ . Így tehát a stacionárius eloszlásnak két maximuma és egy minimuma van.

Annak megmutatásához, hogy  $f$ -nek, ahol

$$f(x) := \tilde{\psi}(x) - \tilde{\mu}(x) = -x^3 + Ax^2 - Bx + C \quad (x \in \mathbb{R})$$

három pozitív gyöke van, elég bebizonyítani, hogy  $f(0) > 0$ ,  $f'(x) < 0$ , ha  $-x \in \mathbb{R}^+$  és, hogy  $f$  diszkriminánsa negatív [74, 90. old.; 168, 195. old.]. Az első két állítás triviálisan igaz, a harmadik bizonyításához legyen

$$p(b, \delta) := B(b, \delta) - A(b, \delta)^2/3,$$

$$q(b, \delta) := -12/27 A(b, \delta)^3 + (1/3) A(b, \delta) B(b, \delta) - C(b, \delta).$$

Ekkor

$$p(b, \delta) = -\delta^2 - 6b - 6,$$

$$q(b, \delta) = -3(b+1)(2b+1).$$

Így tehát a diszkrimináns (ha ezt  $D(b, \delta)$ -val jelöljük):

$$D(b, \delta) = 9b^4 + 19b^3 + (21/4)b^2 + 4\delta^2(b+1)^2 - (21/2)b - 23/4 - \delta^6/27 - (2/3)\delta^4(b+1),$$

és ez láthatóan mindig negatív, ha (6) és (7) teljesül.-

7. Megjegyzés: A  $b$ -re és  $\delta$ -ra vonatkozó feltételek nem a lehető legélesebbek, de nem is túl szigorúak, például  $b:=52$  és  $\delta:=50$  teljesíti ezeket.

- . -

Végül szeretnénk vázlatosan rámutatni arra, hogy hogyan használható ki a két modell egyensúlyi viselkedése közötti különbség a sebességi állandók meghatározására. Pontosabban, Billingsley [30]-ban ismertetett eredményei alapján [178, 180]-ban megmutattuk, hogy míg általában egy reakció determinisztikus egyensúlyi pontjának megmért értékéből csak a sebességi állandók bizonyos függvényei számíthatók ki, addig a sztochasztikus modellnek megfelelő fluktuációk méréséből minden sebességi állandó értéke mindig becsülhető. [57]-ben foglalkoztunk azzal a kérdéssel, hogy az ehhez szükséges pontos mérések milyen mai módszerekkel és elsősorban milyen kémiai és biokémiai rendszerekben végezhetők el.

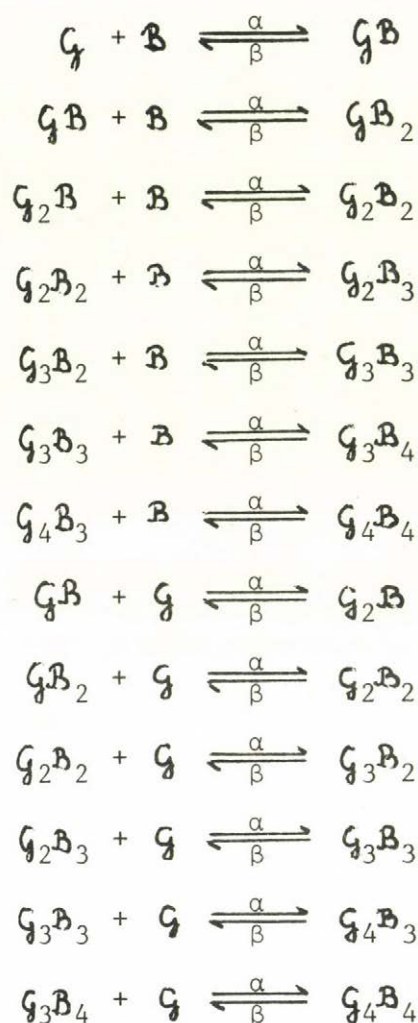
## 5. ALKALMAZÁSOK

Meglepő lehet egy ilyen mértékben az alkalmazások felé irányuló dolgozatban egy külön, ilyen című fejezet beiktatása. Pontosabban néhány olyan kiválasztott feladat megoldását tárgyaljuk, amelyek nem (vagy nem csak) matematikus diplomával rendelkező kollégákkal való, mérési adatok feldolgozását célzó együttműködés közben vetődtek fel. Itt nem a vizsgált problémák lényeges részének megoldását mutatjuk meg - az egyes helyeken utalunk arra, hogy ezek hol vannak leírva - hanem a hagyománytól eltérően megfogalmazunk és megoldunk egy-egy olyan feladatot, amelynek megoldása már matematikai szempontból triviális, bár esetenként esetleg előremutató. Ugy gondoljuk azonban, hogy ezeknek az ismertetése - rendkívüli gyakoriságuk és a megfogalmazásuknál fellépő nehézségek miatt tanulságos, elárul valamit az alkalmazott matematikusi tevékenység háttéréről.

### 5.1. EGY IMMUNOLÓGIAI PÉLDA

Immunreakciókban a szövetbe jutó idegen anyag, az úgynevezett antigén és a semlegesítésére védekezésül termelődő ellenanyag, vagy antitest játssza a fő szerepet [78].

Az antigén (**A**) és az ellenanyag (**B**) közötti kapcsolódást egy speciális esetben bizonyos feltételek mellett, a következő összetett kémiai reakció írja le (lásd ezekről pl. [114] és [132]).



Ilyen típusu modellek Steensgardtól és munkatársaitól származnak [162]. Kulics J. kiszámította ilyen típusú reakciók deficienciáját speciális esetekben [114], Hárs V. pedig szimulálta ilyen reakciók sztochasztikus modelljét, illetve numerikusan meghatározta az indukált kinetikai kezdeti érték probléma megoldását különböző kezdeti feltételek, illetve sebességi állandók mellett.



Különösen érdekes volt az egyensúlyi koncentrációk meghatározása. Megmutatjuk, hogy a szokásos - igen erősen korlátozó feltevések esetén egy speciális esetben az egyensúlyi pont meghatározása egy egyváltozós polinom gyökhelyének meghatározására vezet, s így kis zsebszámológép segítségével elvégezhető. Az ebből számolt eredmények viszont jó tájékoztatást nyújthatnak a bonyolultabb esetekről.

Ha a  $G$  és  $B$  után előforduló komponenseket előfordulásuk sorrendjében  $x_1, x_2, \dots, x_{10}$ -nek nevezzük, és egyensúlyi koncentrációjukat  $g$ -vel,  $b$ -vel,  $x_1$ -gyel,  $\dots$ ,  $x_{10}$ -zel jelöljük, akkor ezekre az alábbi algebrai egyenletrendszer áll fenn:

$$\begin{aligned}
 0 &= -\alpha g b + \beta x_1 - \alpha g x_1 + \beta x_3 - \alpha g x_2 + \beta x_4 \\
 &\quad - \alpha g x_4 + \beta x_6 - \alpha g x_5 + \beta x_7 - \alpha g x_7 + \beta x_9 - \alpha g x_8 + \beta x_{10} \\
 0 &= -\alpha g b + \beta x_1 - \alpha b x_1 + \beta x_2 - \alpha b x_3 + \beta x_4 \\
 &\quad - \alpha b x_4 + \beta x_5 - \alpha b x_6 + \beta x_7 - \alpha b x_7 + \beta x_8 - \alpha b x_9 + \beta x_{10} \\
 0 &= \alpha g b - \beta x_1 - \alpha b x_1 + \beta x_2 - \alpha g x_1 + \beta x_3 \\
 0 &= \alpha b x_1 - \beta x_2 - \alpha g x_2 + \beta x_4 \\
 0 &= \alpha g x_1 - \beta x_3 - \alpha b x_3 + \beta x_4 \\
 0 &= \alpha g x_2 - \beta x_4 + \alpha b x_3 - \beta x_4 - \alpha b x_4 + \beta x_5 - \alpha g x_4 + \beta x_6 \\
 0 &= \alpha b x_4 - \beta x_5 - \alpha g x_5 + \beta x_7 \\
 0 &= \alpha g x_4 - \beta x_6 - \alpha b x_6 + \beta x_7 \\
 0 &= \alpha g x_5 - \beta x_7 + \alpha b x_6 - \beta x_7 - \alpha b x_7 + \beta x_8 - \alpha g x_7 + \beta x_9
 \end{aligned}$$

$$0 = \alpha b x_7 - \beta x_8 - \alpha g x_8 + \beta x_{10}$$

$$0 = \alpha g x_7 - \beta x_9 - \alpha b x_9 + \beta x_{10}$$

$$0 = \alpha g x_8 - \beta x_{10} + \alpha b x_9 - \beta x_{10}$$

$$g_o = g + x_1 + x_2 + \dots + x_{10}$$

$$b_o = b + x_1 + x_2 + \dots + x_{10}$$

A Steensgardtól származó (és a részletes egyensúly elvének teljesülésével egyenértékű) feltevés szerint a  $G_i B_j$  komponens egyensúlyi koncentrációja  $K g^i b^j$  ( $K := \alpha/\beta$  a disszociációs állandó). Részletesen tehát

$$\begin{aligned} x_1 &= K g b, & x_2 &= K g b^2, & x_3 &= K g^2 b, & x_4 &= K g^2 b^2, & x_5 &= K g^2 b^3, \\ x_6 &= K g^3 b^2, & x_7 &= K g^3 b^3, & x_8 &= K g^3 b^4, & x_9 &= K g^4 b^3, & x_{10} &= K g^4 b^4. \end{aligned}$$

Mindezek felhasználásával kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} g_o &= g + K g b (1 + b + g + g b + g b^2 + g^2 b + g^2 b^2 + g^2 b^3 + g^3 b^2 + g^3 b^3) =: F(g, b) \\ b_o &= F(b, g) \end{aligned}$$

Feladatunk most már a

$$g_o = F(g, b) \quad b_o = F(b, g)$$

egyenletrendszer megoldásában áll. Ez a  $g_o = b_o$  esetben tovább egyszerűsödik, ekkor ugyanis  $g=b$ , és a megoldandó egyenlet:

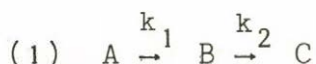
$$g_o = F(g, g).$$

A  $K$  disszociációs állandó különböző konkrét értékei mellett ezt az egyenletet numerikusan megoldva valóban olyan értékeket kaptunk, amelyekhez a megfelelő kinetikai kezdeti értékek probléma megoldása konvergált az idő növekedésével.

A feladat közeli rokonságot mutat a [28] 163. oldalán ismertetetttel: ott egy normál-paraffin-szénhidrogéneket tartalmazó kétfázisú ideális rendszer egyensúlyának kiszámítási módját írják le. Azt a tényt, hogy az egyenletrendszer két egyenletre redukálódik, ott úgy fejezik ki, hogy a rendszer szabadsági foka 2.

## 5.2. EGY GYÓGYSZERKINETIKAI PÉLDA

[149]-ben azt vizsgáltuk, hogy a szalicilsav-transzport kinetikáját hidrofil és lipofil karakterű felületaktív anyagok hozzáadása hogyan módosítja egy három rekesssel leírható rendszer esetén. Ezen vizsgálatok kezdeti fázisában felmerült az a lehetőség, hogy az



mechanizmus viselkedését azonos kezdeti feltételek, és változó sebességi állandók mellett lehetne a koncentráció-idő görbék metszéspontjával jellemezni. A (hibával terhelt) kísérleti görbék alakja látszólag nem zárja ki ezt a lehetőséget, megmutatjuk azonban, hogy az (1) modell érvényessége esetén ez a jellemzés nem használható, ugyanis a három görbének nincs közös pontja.

1. Tétel: Az (1) mechanizmus minden  $k_1$  és  $k_2 \in \mathbb{R}^+$  sebességi állandó esetén olyan, hogy  $\exists t \in \mathbb{R}_0^+ : a(t) = b(t) = c(t)$ , feltéve, hogy az A, B és C komponens mennyiségét  $a, b$ , illetve  $c$  adja meg, és

$$(2) \quad a(0) =: a_0 \in \mathbb{R}^+; \quad b_0 = c_0 = 0.$$

Bizonyítás: (1) indukált kinetikai differenciálegyenlete

$$\dot{a} = -k_1 a$$

$$\dot{b} = k_1 a - k_2 b$$

$$\dot{c} = k_2 b.$$

Két esetet kell szétválasztanunk:

$$A/ \quad \underline{k_1 = k_2 =: k}$$

Ekkor a (2)-(3) kezdeti érték probléma megoldása:

$$\begin{aligned} a(t) &= a_0 e^{-kt}, & b(t) &= k a_0 t e^{-kt}, \\ c(t) &= a_0 (1 - e^{-kt} - k t e^{-kt}), & t &\in \mathbb{R}_0^+. \end{aligned}$$

Az  $a(T) = b(T)$  egyenlőség fennállásából  $T = 1/k$  és  $a(T) = b(T) = a_0/e$  következnek. Másrészt  $c(T) = a_0(e-2)/e$  és  $e-2 \neq 1$ , így tehát a három görbe nem metszheti egymást egy pontban.



B/  $\underline{k_1 \neq k_2}$

Ekkor a (2)-(3) kezdeti érték probléma megoldása:

$$a(t) = a_0 e^{-kt}, \quad b(t) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} a_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}),$$

$$c(t) = a_0 \left( 1 - \frac{k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right), \quad t \in \mathbb{R}_0^+.$$

Az  $a(T)=b(T)$  egyenlőség  $k_2=2k_1$  esetén nem teljesülhet. Tegyük fel ezért, hogy  $k_2 \neq 2k_1$ . Ekkor a kívánt egyenlőségből

$$T = \{ \log[(2k_1 - k_2)/k_1] \} / (k_1 - k_2)$$

és

$$a(T) = b(T) = a_0 \left( \frac{2k_1 - k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}}$$

következik. De ugyanekkor

$$c(T) = a_0 \left[ \frac{k_2}{k_1 - k_2} \left( \frac{2k_1 - k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k_2 - k_1}} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left( \frac{2k_1 - k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} + 1 \right].$$

Ez viszont az előzőkkel csak a  $k_1=k_2$  esetben egyeznék meg, amit itt kizártunk.-

1. Megjegyzés: " $T=\infty$ "-ben sem metszheti egymást a három görbe, vagyis az egyensúlyi megoldás három koordinátája sem lehet azonos.

### 5.3. EGY NEUROBIOLÓGIAI PÉLDA

Számos egyéb neurobiológiai alkalmazás mellett - amelyek a szinaptikus áttevődés matematikai modellezésével állnak kapcsolatban, lásd [50, 60] - foglalkoztam a kvantitatív elektronmikroszkópia egy problémájával is.

[86]-ban és [185]-ben patkányok kisagykérgében található Purkinje-sejteken vizsgáltuk a szinaptikus tüskék számának időbeli változását 6 és 720 nap között. A tüskék számát megadó görbe kvalitatív elemzéséből is kitűnt, hogy ezt két, biológiailag jól interpretálható görbe: egy maximumon átmenő, és egy telítődési görbe összegére érdemes felbontani. A maximumon átmenő görbét kezdetben - reakciókinetikai analógiák használhatóságának reményében - az előző szakaszban tárgyalt reakció B komponense koncentráció-idő görbéjének szerettük volna tekinteni. Így azonban sehogyan sem sikerült az  $a_0$ ,  $k_1$  és  $k_2$  paramétereket úgy megválasztani, hogy a számított  $b$  függvény jól illeszkedjék a mérési pontokhoz. Ennek oka az volt, hogy a mérési pontok túlságosan meredeken haladtak, míg két exponenciális függvény különbsége nem lehet akármilyen meredek.

2. Tétel: Tetszőleges olyan  $\alpha, \beta, s, t \in \mathbb{R}^+$  számok esetén, amelyekre  $\alpha \neq \beta$ ,  $s \neq t$  teljesül, hogy

$$(4) \quad \frac{e^{-\alpha s} - e^{-\beta s}}{e^{-\alpha t} - e^{-\beta t}} < \frac{s}{t}.$$

Bizonyítás: Legyen  $e^{-\alpha}=:A$  és  $e^{-\beta}=:B$ . Akkor a bizonyítandó egyenlőtlenség (feltéve, hogy  $A>B$ ) ezzel egyenértékű:

$$t(A^s - B^s) < s(A^t - B^t).$$

Átrendezve

$$(5) \quad tA^s - sA^t < tB^s - sB^t.$$

Ez utóbbi egyenlőtlenség pedig következik abból, hogy a

$$[0,1) \ni x \mapsto tx^s - sx^t =: f(x) \in \mathbb{R}$$

összefüggéssel ( $s$  azért így, mert  $A, B < 1$ !) definiált  $f$  függvény szigorúan monoton növekvő, amint azt egyszerű függvényvizsgálat mutatja. Hasonlóan bizonyítható az állítás  $A < B$  esetén is.-

2. Megjegyzés: A gyakorlat vetette föl tehát inverz feladatok egy további családja tanulmányozásának szükségességét: Adott típusu függvények közül melyek azok, amelyek tekinthetők adott típusu reakciók indukált kinetikai differenciálegyenlete megoldásának?

#### 5.4. HORMON-RECEPTOR KOMPLEXEK ASSZOCIÁCIÓS ÁLLANDÓJA MEGHATÁROZÁSÁNAK HIBÁJÁRÓL

A [8, 9, 10] dolgozatokban Arányi P. megmutatta, hogy a hormon-receptor komplexek asszociációs állandójának szokásos meghatározási módja - a legkülönbözőbb mechanizmusok esetén - hibás eredményt ad, amennyiben a kísérletet túlságosan korán fejezik be ahhoz az időponthoz képest, amelyben az egyensúly már elértnek tekinthető. Meghatározta az ebből eredő hibát, és rámutatott, hogy a szokásos Scatchard-



féle ábrázolási mód [154] nem fedi fel, hogy az egyensúlytól még távol vagyunk. Eljárásának első lépése az volt, hogy az egyes mechanizmusok kinetikai differenciálegyenletét vagy megoldotta, vagy a mechanizmusokat elsőrendűekkel helyettesítette, és ezek kinetikai differenciálegyenletét oldotta meg, vagy a kvázistacionárius koncentráció elvének alkalmazása után kapott egyenletet oldotta meg. Ezután rendszerint a megoldást az exponenciális függvény hatványsorának első néhány tagját felhasználva meghatározta a mért asszociációs állandó (ily módon becsült) értékének és a valódi asszociációs állandónak az eltérését.

Itt a legegyszerűbb példán bemutatjuk egy - tetszőleges mechanizmus esetén alkalmazható - általános módszer ötletét, amely

- nem használja fel a kinetikai differenciálegyenlet megoldásának explicit alakját;
- nem alkalmazza a kvázistacionárius koncentráció elvét;
- hibája tetszőlegesen csökkenthető (s eközben a számolás nem válik tulságosan bonyolulttá).



reakció esetén meghatározzuk az

$$a(t) := b(t)/h(t)r(t) \quad (t \in \mathbb{R}_0^+)$$

képlettel definiált asszociációs függvénynek nevezett függvény eltérését a  $K_a := k_1/k_{-1}$  asszociációs állandó értékétől, ahol a  $\mathcal{H}$ ,  $\mathcal{R}$  és  $\mathcal{B}$  komponensek koncentrációját  $h$ ,  $r$  és  $b$  adja meg. A (6) reakció kinetikai differenciálegyenlete:



$$\begin{aligned} \dot{h} &= -k_1 h r + k_{-1} b \\ (7) \quad \dot{r} &= -k_1 h r + k_{-1} b \\ \dot{b} &= k_1 h r - k_{-1} b. \end{aligned}$$

Figyelembe véve a szokásos

$$(8) \quad h(0)=H \quad r(0)=R \quad b(0)=0 \quad (H, R \in \mathbb{R}^+)$$

kezdeti feltételeket, a (7)-(8) kezdeti érték probléma megoldásának harmadik komponense a Taylor-sor módszerrel [194, 13. old.] így közelíthető:

$$\begin{aligned} b(t) &= b(0) + \dot{b}(0)t + \ddot{b}(0)t^2/2 + o(t^2) = \\ &= k_1 H R t - \frac{k_1 H R}{2} (k_1 R + k_1 H + k_{-1}) t^2 + o(t^2), \end{aligned}$$

így tehát az asszociációs függvény:

$$\begin{aligned} a(t) &= \frac{b(t)}{h(t)r(t)} = \\ &= \frac{k_1 t [1 - k_1 t / 2 (H + R + 1/K_a)]}{1 - k_1 t (H + R) + (k_1 t)^2 / 2 [H(H + 1/K_a) + R(1/K_a + 4H + R)]}, \end{aligned}$$

ami  $R \ll 1/K_a$  esetén megegyezik a [8] dolgozatban szereplő (10) képlettel.

A továbbiakban elsősorban olyan biokémiai szempontból fontos mechanizmusok részletes vizsgálata lenne érdekes, amelyekre a fent említett szokásos módszerek nem alkalmazhatók.

# 1. FÜGGELÉK: Jelölések

Itt felsoroljuk azokat a jelöléseket, amelyek vagy nem tulságosan elterjedtek, vagy esetleg csak a jelen dolgozat céljait szolgálják. A többi jelölést, illetve a jelölések megválasztásával kapcsolatos álláspontunkat illetően a [81, 111, 112, 186, 195] dolgozatokra utalunk.

$\exists!$	létezik egyetlen
$ H $	a $H$ (itt általában véges) halmaz számossága
$\delta_{ij}^A$	(a Kronecker-szimbólum) $:= 2 -  \{i, j\} $ , $A$ tetszőleges nemüres halmaz; $i, j \in A$ (általában nem írjuk ki $A$ -t)
$N^*$	$:= \{n \in \mathbb{N}; 1 \leq n \leq N\}$ , $N \in \mathbb{N}_0$ tetszőleges
$N_0^*$	$:= N^* \cup \{0\}$ , $N \in \mathbb{N}_0$ tetszőleges
$\mathcal{F}(A \times B)$	$:= \{x \in A \times B; x \text{ függvény}\}$ ; $A, B$ tetszőleges nemüres halmaz

A továbbiakban - ezen 1. Függelék végéig - legyen  $M \in \mathbb{N}$  tetszőleges rögzített szám.

$\text{pr}_m$	$:\mathbb{R}^M \rightarrow \mathbb{R}$ az $m$ -edik koordinátára történő vetítés ( $m \in M^*$ )
$e_m$	a standard bázis $m$ -edik eleme, tehát $\text{pr}_m(e_m) = \delta_{mm}$ , ( $m, m' \in M^*$ )
$\mathbf{1}_M$	$:= \sum_{m \in M^*} e_m$
$a < b$ ( $a \leq b$ ), ha	$\text{pr}_m a < \text{pr}_m b$ ( $\text{pr}_m a \leq \text{pr}_m b$ ) ( $m \in M^*$ ); $a, b \in \mathbb{R}^M$

$$dg \ a := \begin{bmatrix} a_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & \dots & 0 & a_m \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{M \times M}, \text{ ha } a \in \mathbb{R}^M \text{ és } pr_m a = a_m \\ (m \in M^*)$$

$$a \odot b := (dga)b$$

$$sign \ A := (sign \ a_{ij})_{i,j \in M^*}, \text{ ha } A \in \mathbb{R}^{M \times M}$$

$$a^\alpha := \prod_{m \in M^*} a_m^{\alpha_m}, \text{ ha } a \in (\mathbb{R}_0^+)^M, \alpha \in \mathbb{N}_0^M \text{ és} \\ pr_m a = a_m, pr_m \alpha = \alpha_m \ (m \in M^*)$$

$$a^Y := (a^{y(1)}, \dots, a^{y(N)}), \text{ ha } a \in (\mathbb{R}_0^+)^M,$$

$$Y = (y(1), \dots, y(N)) \in \mathbb{N}^{M \times N}, N \in \mathbb{N}$$

$$[i]_\alpha := \begin{cases} \prod_{m \in M^*} \prod_{j_m \in \alpha_m^*} (i_m - j_m - 1), & \text{ha } i \geq \alpha; i, \alpha \in \mathbb{N}_0^M \\ 0 & \text{egyébként} \end{cases}$$

$$i! := [i]_i, \text{ ha } i \in \mathbb{N}_0^M$$

$$span \ Z \quad \text{az } \mathbb{R}^M\text{-beli vektorokból álló } Z \text{ halmaz lineáris burka}$$

$$S_M(0, \epsilon) := \{x \in \mathbb{R}^M; \|x\| < \epsilon\}, \quad \epsilon \in \mathbb{R}^+$$

$$C_M(0, \epsilon) := \{x \in \mathbb{N}_0^M; 0 \leq x \leq \epsilon\}, \quad \epsilon \in \mathbb{N}_0^M$$

$$\lambda_M \quad \text{Lebesgue-mérték } \mathbb{R}^M \text{ mérhető részhalmazain}$$

## 2. FÜGGELÉK: A determinisztikus modellre vonatkozó alapvető tételek

Ebben a 2. Függelékben bizonyítás nélkül közöljük a determinisztikus reakciókinetika néhány alapvető, az előzőekben sokat idézett tételét. Az állítások megértéséhez szükségesek a 2. fejezet definíciói.

1. Tétel: [205, 354. old.]: Legyen az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  összetett kémiai reakció indukált kinetikai differenciálegyenlete:

$$\dot{c} = P \circ c,$$

és tegyük fel, hogy  $c(0) = D \in (\mathbb{R}^+)^{\mathcal{S}}$ . Akkor

$$c(t) \in (\mathbb{R}^+)^{\mathcal{S}} \quad (t \in \mathcal{D}_c). -$$

2. Tétel: [205, 355. old.]: Legyen az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  összetett kémiai reakció indukált kinetikai differenciálegyenlete;

$$\dot{c} = P \circ c,$$

és tegyük fel, hogy  $c(0) = D \in (\mathbb{R}_0^+)^{\mathcal{S}}$ . Akkor

$$c(t) \in (\mathbb{R}_0^+)^{\mathcal{S}} \quad (t \in \mathcal{D}_c). -$$

1. Definíció: Az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  összetett kémiai reakció V-gráfjában az  $m \in \mathcal{S}$  csucs közvetlenül megelőzi az  $r \in \mathcal{R}$



csucsot, ha  $\alpha(m,r) \in \mathbb{N}$ . Analóg módon: az  $r \in \mathcal{R}$  csucs közvetlenül megelőzi az  $m \in \mathcal{S}$  csucsot, ha  $\beta(m,r) \in \mathbb{N}$ .

A továbbiakban azt a feltevést tesszük, hogy minden  $\mathcal{R}$ -beli csucshoz létezik őt közvetlenül megelőző  $\mathcal{S}$ -beli csucs. Ez kémiaiilag azt jelenti, hogy minden elemi reakció végbe-  
meneteléhez szükség van valamelyik komponensre, azaz minden reaktáns komplex különbözik az üres komplextől, másszóval kizárjuk például az



elemi reakciót.

2. Definíció: A V-gráf aciklikus, ha nincsen benne irányított kör.

3. Definíció: Az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  összetett kémiai reakció  $\mathcal{G}$  V-gráfjának  $\mathcal{G}'$  aciklikus részgráfja  $\mathcal{R}$ -ut, ha minden csucsként tartalmazott  $\mathcal{R}$ -beli csucssal együtt az abba befutó élt is tartalmazza.  $\mathcal{G}'$ -nek  $m \in \mathcal{S}$  kezdeti csucsa, ha nem fut bele  $\mathcal{G}'$ -ben haladó él.

4. Definíció: Az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  összetett kémiai reakcióban az  $m \in \mathcal{S}$  csucs  $\mathcal{R}$ -elérhető  $\mathcal{S}_0 \subset \mathcal{S}$ -ből, ha létezik olyan  $\mathcal{G}' \mathcal{R}$ -ut, amelynek összes kezdeti csucsa  $\mathcal{S}_0$ -ban fekszik, és amely csucsként tartalmazza  $m$ -et.

3. Tétel: [205, 356-357. old.]: Legyen az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  összetett kémiai reakció indukált kinetikai differenciálegyenletének egy megoldása  $c \in \mathcal{F}(\mathbb{R} \times \mathbb{R}^M)$  és legyen

$$\mathcal{S}_0 := \{m \in \mathcal{S}; c_m(0) > 0\},$$

$$\mathcal{X} := \{m \in \mathcal{S}; m \text{ nem } \mathcal{R}\text{-elérhető } \mathcal{S}_0\text{-ból}\}.$$

Akkor

- (i) ha  $m \in X$ , akkor  $c_m(t) = 0 \quad (t \in \mathcal{D}_c)$ ;
- (ii) ha  $m \in \mathcal{S} \setminus X$ , akkor  $c_m(t) > 0 \quad (t \in \mathcal{D}_c)$ .

Az elérhetőség vizsgálatához, és a 3. tétel bizonyításához érdemes a V-gráf csucsaihoz indexet rendelni.

5. Definíció: Tekintsük az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  összetett kémiai reakciót és legyen  $\mathcal{S}_0$  rögzített halmaz. Legyen

$$i(m) := 0, \text{ ha } m \in \mathcal{S}_0, \text{ és}$$

$i(r) := 0$ , ha minden  $r$ -et közvetlenül megelőző  $\mathcal{S}$ -beli csucs indexe 0.

Tegyük fel, hogy az  $s$ -nél kisebb indexeket már kiosztottuk. Legyen ekkor

$i(m) := s$ , ha  $m$  még nem kapott indexet, és létezik  $m$ -et közvetlenül megelőző,  $s-1$  indexű  $\mathcal{R}$ -csucs;

$i(r) := s$ , ha  $r$  még nem kapott indexet, és minden  $r$ -et közvetlenül megelőző  $\mathcal{S}$ -csucs indexe  $s-1$ .

Az eljárás végén index nélkül maradó csucsok indexe legyen  $+\infty$ .

1. Lemma: A fenti jelölésekkel  $i(m) < +\infty$  pontosan akkor, ha  $m \in \mathcal{S}_0$ -ból  $\mathcal{R}$ -elérhető. -

Most egy, a kinetikai differenciálegyenletek megoldásának értelmezési tartományára vonatkozó állításhoz fogunk eljutni.

2. Lemma: [99, 113. old.]: Egy reakciószimplex akkor és csak akkor korlátos, ha az összetett kémiai reakció konzervatív.-

3. Lemma: Legyen a  $c$  függvény az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{T}, \mathcal{R}, K \rangle$  reakció indukált kinetikai differenciálegyenletének a  $c(0)=D$  kezdeti feltétel mellett vett megoldása, és legyen a mechanizmus sztöchiometriai tere  $S$ . Akkor

$$c(t) \in (D+S) \cap (\mathbb{R}_0^+) \quad (t \in \mathcal{D}_c). -$$

4. Tétel: Konzervatív összetett kémiai reakció indukált kinetikai differenciálegyenlete megoldásának értékészlete korlátos halmaz, s így értelmezési tartománya a teljes  $\mathbb{R}_0^+$  intervallum.-

A kinetikai differenciálegyenletek megoldásának "szabályos" viselkedésére vonatkozó elégséges feltételek következnek.

5. Tétel: [205, 365. old.]: Ha az  $\langle \mathcal{S}, \mathcal{R}, (\alpha, \beta), k \rangle$  összetett kémiai reakció V-gráfja aciklikus, és az általa indukált kinetikai differenciálegyenlet:

$$(1) \quad \dot{c} = P \circ c,$$

akkor

(i)  $\mathcal{D}_c = \mathbb{R}_0^+, \mathcal{R}_c$  korlátos halmaz;

(ii) nem létezik (1)-nek nemnegatív periódikus megoldása (eltekintve a triviálisaktól);

(iii) létezik  $\lim_{t \rightarrow +\infty} c =: c^*$ , és  $c^*$  (1)-nek egyensúlyi megoldása;

(iv) minden  $\bar{c}$  nemnegatív egyensúlyi megoldás megoldása az

$$k(r) \bar{c}^{\alpha(\cdot, r)} = 0 \quad (r \in \mathcal{R})$$



egyenletrendszernek;

(v) létezik olyan  $M \in \mathbb{R}^+$  állandó, amellyel

$$\int_0^\infty |\dot{c}_m| < M \quad (m \in S).$$

Meglehetősen érdektelen lenne, ha csak aciklikus V-gráffal rendelkező összetett kémiai reakciókra vonatkozó állítást tudnánk kimondani, ugyanis nemhogy a reverzibilis, de - mint könnyen belátható - még a gyengén reverzibilis reakciók V-gráfja is tartalmaz irányított kört. Az 5. tétel (i)-(iv) állítása azonban már akkor is teljesül, ha csak azt tudjuk a mechanizmusról, hogy szemikonzervatív, továbbá érvényes az alábbi állítás:

4. Lemma: [205, 361. old.]: A fenti jelölésekkel: ha  $G$  aciklikus, akkor a mechanizmus szubkonzervatív.

Végül kimondjuk a zéró deficiencia-tétel néven emlegetett állítást:

6. Tétel: [65, 71, 94, 98, 99]: Tegyük fel, hogy egy mechanizmus deficienciája 0. Akkor

(i) ha a mechanizmus nem gyengén reverzibilis, akkor nem létezik pozitív egyensúlyi pontja az indukált kinetikai differenciálegyenletnek;

(ii) ha a mechanizmus gyengén reverzibilis, akkor tetszőleges pozitív sebességi állandók esetén

- minden pozitív reakciószimplexben létezik egyetlen egyensúlyi pont;
- minden egyensúlyi pont relative lokálisan aszimptotikusan stabilis (arra a pozitív reakciószimplexre nézve, amelyiknek ez a pont eleme);



- az indukált kinetikai differenciálegyenletnek nem létezik nemtriviális (azaz pozitív koordinátákkal bíró ponton átmenő) periódikus megoldása.-

A 6. tétel általánosításaira és az újabb eredményekre vonatkozóan az [66, 69, 70] összefoglalókra utalunk.

### 3. FÜGGELÉK: Ugró Markov-folyamatokra vonatkozó alapvető definíciók és tételek

Kísérletet teszünk arra, hogy a lehető leggazdaságosabban összefoglaljuk az ugró Markov-folyamatokra vonatkozó eredményeket, mindenekelőtt [37] és [101] alapján. A tömörség itt néhány esetben szükségszerűen bizonyos pontatlansággal fog együttjárni.

Legyen  $(\Omega, \mathcal{A}, \mathcal{P})$  valószínűségi mező, legyen  $\mathcal{P}$  teljes,  $X$  legyen egy megszámlálható (azaz véges, vagy megszámlálhatóan végtelen) halmaz,  $(X, \mathcal{X})$  olyan mérhető tér, amelyre  $\forall j \in X \{j\} \in \mathcal{X}$  teljesül. Legyenek  $j, l \in X; j \neq l$  esetén az  $a_{jl} \in \mathbb{R}_0^+$  számok tetszőlegesek.

1. Feltevés: Tegyük fel, hogy  $\xi: \Omega \times \mathbb{R}_0^+ \rightarrow X$  olyan (folytonos idejű, időben homogén, diszkrét állapotterű Markov-) folyamat, amelynek

$$p_{jl}(t) := \mathcal{P}(\xi(t)=l | \xi(0)=j) \quad (j, l \in X; \quad t \in \mathbb{R}_0^+)$$

átmenetvalószínűségeire valamilyen  $\delta \in \mathbb{R}^+$ -szal  $h \in [0, \delta)$  esetén

$$p_{jl}(h) = a_{jl}h + o_l(h) \quad (j, l \in X; \quad j \neq l)$$

$$p_{jj}(h) = 1 - \sum_{l \in X \setminus \{j\}} a_{jl}h + o_j(h) \quad (j \in X)$$

teljesül, ahol

$$\lim_{h \rightarrow 0} o_j(h)/h = 0, \quad o_j(0) = 0 \quad (j \in X)$$

Ekkor fennállnak a következők:

1. Lemma:

(i)  $P(t) := (p_{jl}(t))_{j,l \in X}$  ( $t \in \mathbb{R}_0^+$ ) standard, vagyis

$$\lim_{h \rightarrow +0} p_{jl}(h) = p_{jl}(0) = \delta_{jl} \quad (j, l \in X);$$

(ii) rögzített  $l$  mellett  $j$ -ben egyenletesen

$$\lim_{h \rightarrow +0} p_{jl}(h)/h = a_{jl} \quad (j, l \in X; \quad j \neq l),$$

továbbá az

$$a_{jj} := - \sum_{l \in X \setminus \{j\}} a_{jl} \quad (j \in X)$$

jelölés bevezetésével

$$\lim_{h \rightarrow +0} (p_{jj}(h) - 1)/h = -a_{jj},$$

így tehát a folyamat  $A$  infinitezimális mátrixa:

$$A := (a_{jl})_{j,l \in X};$$

(iii) a folyamat konzervatív, azaz minden  $j \in X$  esetén

$$\sum_{l \in X} a_{jl} = 0 \quad \text{es} \quad a_{jj} \in \mathbb{R}_0^+.$$

(A legutolsó állítást itt úgy szokás kifejezni, hogy  $a_{jj}$  véges valós szám:  $0 \leq a_{jj} < +\infty$ . Másképpen azt is mondják, hogy  $\forall j \in X$  a  $j$  állapot stabilis.)

1. Tétel: Az átmenetvalószínűségek kielégítik a Kolmogorov-féle I. és II. egyenletrendszer:

$$\dot{P}(t) = AP(t) \quad \dot{P}(t) = P(t)A$$

a

$$P(0) = (\delta_{jl})_{j,l \in X} =: E$$

kezdeti feltétellel.

Bizonyítás: Az 1. lemmából következik, lásd például [5, 123-124. old.; 37, 224. old.; 79, 329. old.; 101, 252-253. old.; 171, 101-102. old.]. -

1. Megjegyzés: A Kolmogorov-egyenletekre vonatkozó kezdeti érték probléma megoldása általában nem egyértelmű. Ha létezik olyan  $K \in \mathbb{R}^+$ , amellyel

$$(1) \sup_{j \in X} -a_{jj} < K$$

fennáll, akkor létezik egyetlen közös  $P$  megoldása a két egyenletrendszernek, amely átmenetvalószínűségnek tekinthető, azaz  $P(t)$  minden  $t \in \mathbb{R}_0^+$  esetén sztochasztikus mátrix és kielégíti a Chapman-Kolmogorov-egyenletet.

2. Tétel: [101, 254. old.]: A folyamat

$$P_j(t) := \mathcal{P}(\xi(t)=j) \quad (j \in X, t \in \mathbb{R}_0^+)$$

összefüggéssel definiált abszolút valószínűségeire, fennáll, hogy



$$P_j(t) = \sum_{k \in X} P_k(0) p_{kj}(t) \quad (j \in X)$$

továbbá

$$(2) \quad P_j(t) = P_j(0) + \sum_{k \in X} P_k(0) \int_0^t \sum_{\ell \in X} p_{k\ell}(\cdot) a_{\ell j} \quad (j \in X).-$$

2. Megjegyzés: (2) alkalmas - általában teljesülő - feltételek esetén még az alábbi alakokra hozható:

$$(3) \quad P_j(t) = P_j(0) + \sum_{\ell \in X} \int_0^t P_\ell(\cdot) a_{\ell j} \quad (j \in X),$$

$$(4) \quad \dot{P}_j(t) = \sum_{\ell \in X} P_\ell(t) a_{\ell j} \quad (j \in X).$$

(4)-et állapotegyenletnek, vagy alapegyenletnek ("master"-egyenlet) szokás nevezni. Érdekes, hogy ezen alakjának bizonyítása sehol sem szerepel, (míg a Kolmogorov-egyenletekét igen!) absztraktabb formája megtalálható például itt: [33, 23. old., 199, 239, old.]. Ez azért is meglepő, mert az alkalmazásokban ez az egyenlet fordul elő a leggyakrabban. Összetett kémiai reakciók sztochasztikus modelljénél ez azért nem okoz gondot, mivel az A mátrix minden sorában csak véges sok elem különbözik 0-tól.

3. Tétel:  $\{\pi_j \in \mathbb{R}_0^+; j \in X, \sum_{j \in X} \pi_j = 1\}$  stacionárius eloszlás (azaz, ha

$P_j(0) = \pi_j \forall j \in X$ , akkor  $P_j(t) = \pi_j \forall j \in X \forall t \in \mathbb{R}_0^+$ ) akkor és csak akkor, ha

$$\sum_{\ell \in X} \pi_\ell a_{\ell j} = 0 \quad (j \in X)$$

teljesül.-

Ismertetjük Whittle egy eredményét, amely bizonyos speciális, az 1. feltevést kielégítő folyamatok stacionárius eloszlásának létezésére és alakjára vonatkozik.

4. Tétel: [197]: Legyen  $m \in \mathbb{N}$ , és legyen  $\xi: \Omega \times \mathbb{R}_0^+ \rightarrow \mathbb{N}_0^M$  egy olyan, az 1. feltételt kielégítő folyamat amelyre

$$(5) \quad a_{j, j+e_m} = v_m,$$

$$(6) \quad a_{j, j-e_m} = \mu_m \varphi_m(j_m),$$

$$(7) \quad a_{j, j-e_m+e_m} = \lambda_{mm'} \varphi_m(j_m),$$

$$a_{j\ell} = 0, \quad \ell-j \neq 0, \pm e_m, e_m, -e_m,$$

ahol

$$v_m, \mu_m, \lambda_{mm'} \in \mathbb{R}_0^+; \quad j_m := \text{pr}_m j$$

és  $\varphi_m: \mathbb{N}_0 \rightarrow \mathbb{R}_0^+$  olyan függvény, amelyre  $\varphi_m(0) = 0$ ;  $m, m' \in M^*$  és  $(\lambda_{mm'})_{m, m' \in M^*}$  sztochasztikus mátrix. (Az ilyen infinitezimális mátrixszal bíró folyamatokat egyszerű születési-halálózási folyamatoknak nevezzük.) Ennek a folyamatnak akkor és csak akkor létezik egyetlen stacionárius eloszlása, ha a

$$(8) \quad (\mu_m + \sum_{m' \in M^*} \lambda_{mm'}) \alpha_m - \sum_{m' \in M^*} \lambda_{m'm} \alpha_{m'} = v_m \quad (m \in M^*)$$

egyenletrendszernek (amely általában sokkal kevesebb egyenletből áll, mint a stacionárius eloszlásra vonatkozó) léte-

zik véges valós számokból álló  $\{\alpha_m; m \in M^*\}$  megoldása, amely egyértelmű, és amelyre teljesül, hogy

$$\alpha_m < A_m \text{ konvergenciasugara} := \rho(A_m), \quad (m \in M^*), \text{ ahol}$$

$$A_m(z) := \sum_{n \in \mathbb{N}_0} z^n / \varphi_m(1) \varphi_m(2) \dots \varphi_m(n)$$

$$(z \in \mathbb{C}, |z| < \rho(A_m)),$$

és ekkor a  $\{\pi_j; j \in \mathbb{N}_0^M\}$  stacionárius eloszlást a

$$(9) \quad \pi_j := \text{konst.} \cdot \alpha^j / \sum_{m \in M^*} [\varphi_m(1) \dots \varphi_m(j_m)]$$

képlet adja meg. Az egyensúlyi eloszlásra teljesülnek a

$$(10) \quad \begin{aligned} & [v_m + \sum_{m' \in M^*} \lambda_{m'm} \varphi_{m'}(j_{m'}+1) T_{m'}] T_m^{-1} P(j) = \\ & = [\mu_m + \sum_{m' \in M^*} \lambda_{mm'}] \varphi_m(j_m) P(j) \end{aligned} \quad (m \in M^*)$$

$$\sum_{m' \in M^*} \mu_{m'} \varphi_{m'}(j_{m'}+1) T_{m'} P(j) = \left( \sum_{m' \in M^*} v_{m'} \right) P(j)$$

összefüggések (amit úgy is mondhatunk, hogy a folyamat sztochasztikusan átmenetenként részletesen kiegyensúlyozott). (Itt tetszőleges  $f: \mathbb{N}_0^M \rightarrow \mathbb{R}$  és  $m \in M^*$  esetén

$$T_m f(j) := f(j + e_m).)$$

## IRODALOMJEGYZÉK

Az irodalomjegyzék tartalmaz néhány olyan közleményt, amelyek szorosan a tárgyhoz kapcsolódnak, de amelyekre közvetlenül nem hivatkoztunk.

1. ACZÉL, J.: Lectures on functional equations and their applications, Academic Press, New York-London, 1966.
2. ALMÁSY, G.A. - VERESS, G.E. - VADNAI, SZ.A. - SER, V.: True property functions and multicomponent fractionation balances, Hung. J. Ind. Chem. 2. (1974), 117-148.
3. AMBARCUMJAN, V.A.: Az Univerzum kutatásának filozófiai kérdései, Gondolat, Budapest, 1980.
4. ANGER, G.(ed.): Inverse and improperly posed problems in differential equations, Akademie Verlag, Berlin, 1979.
5. ARATÓ M. - KNUTH E.: Sztochasztikus folyamatok elemei (Kézirat), Tankönyvkiadó, Budapest, 1970.
6. ARÁNYI P.: Biokémiai jelentőségű reakciók kinetikájának sztochasztikus leírása (Szakdolgozat), Budapest, 1976.
7. ARÁNYI P.: Néhány reagáló molekulából álló rendszerek kinetikájának és egyensúlyának sztochasztikus analízise. Biokémiai alkalmazások (Egyetemi doktori értekezés) Budapest, 1978.
8. ARÁNYI, P.: Kinetics of the glucocorticoid hormone-receptor interaction. False association constants determined in slowly equilibrating systems, Biochim. Biophys. Acta 584 (1979), 529-537.



9. ARÁNYI, P.: Kinetics of the hormone-receptor interaction. Competition experiments with slowly equilibrating ligands, Biochim. Biophys. Acta 628 (1980), 220-227.
10. ARÁNYI, P. - QUIROGA, V.: Determine rate constants of interaction of steroid receptors with non-labeled ligands, J. Steroid Biochem. 13 (1980), 1167-1172.
11. ARÁNYI, P. - TÓTH, J.: A full stochastic description of the Michaelis-Menten reaction for small systems, Lecture presented at the 11th FEBS Meeting, Copenhagen, 14-19 Aug., 1977.
12. ARÁNYI, P. - TÓTH, J.: A full stochastic description of the Michaelis-Menten reaction for small systems, Acta Biochim. Biophys. Acad. Sci. Hung. 12 (1977), 375-388.
13. ARIS, R.: Prolegomena to the rational analysis of systems of chemical reactions, Arch. Ratl. Mech. Anal. 19 (1965), 81-99.
14. ARIS, R.: Prolegomena to the rational analysis of systems of chemical reactions, II. Some addenda, Arch. Ratl. Mech. Anal. 27 (1968), 356-364.
15. ARIS, R.: Mathematical aspects of chemical reaction, Ind. Eng. Chem. 61 (1969), 17-29.
16. ARIS, R. - GAVALAS, G.R.: On the theory of reactions in continuous mixtures, Phil. Trans. Roy. Soc., London A260 (1966), 351-393.

17. ARNOLD, L.: On the consistency of the mathematical models of chemical reactions, in: Dynamics of synergetic systems (ed. Haken, H.) Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1980, 107-119.
18. ARNOLD, L.: Mathematical models of chemical reactions, in: Stochastic Systems (eds. Hazewinkel, M., and Willems, J.), Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1981.
19. ARNOLD, L. - CURTAIN, R.F. - KOTELNEZ, P.: Nonlinear stochastic evolution equations in Hilbert space, Report Nr. 17, Universität Bremen, Forschungsschwerpunkt Dynamische Systeme, Bremen, 1980.
20. ARNOLD, L. - CURTAIN, R.F. - KOTELNEZ, P.: Linear stochastic evolution equation models for chemical reactions, in: Stochastic nonlinear systems in Physics, chemistry, and biology (eds. Arnold, L. and Lefever, R.), Springer Series in Synergetics, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1981.
21. ARNOLD, L. - THEODOSOPOLU, M.: Deterministic limit of the stochastic model of chemical reactions with diffusion, Adv. Appl. Prob. 19 (1980), 367-379.
22. BAILEY, N.T.J.: The elements of stochastic processes with applications to the natural sciences, J. Wiley, New York-London-Sydney, 1964.
23. BARD, Y.: Nonlinear parameter estimation, Academic Press, New York-London, 1974.
24. BATAILLE, J.: - EDELEN, D.G.B. - KESTIN, J.: Nonequilibrium thermodynamics of the nonlinear equations of chemical kinetics, J. Non-Equilib. Thermodyn. 3 (1978), 153-168.

25. BAZSA GY. - BECK M.: Autokatalizis - autoinhibíció, sajátkatalizis - sajátinhibíció: a reakciótermékek és a reaktánsok specifikus kinetikai hatásai, Kém. Közl. 36 (1971), 167-183.
26. BÁRTFAI, P.: Über die Polymerdegradation, Studia, Sci. Math. Hung. 6 (1971), 381-385.
27. BECKER, N.G.: Interactions between species: Some comparisons between deterministic and stochastic models, Rocky Mountain J. Math. 3 (1973), 53-68.
28. BENEDEK P. - LÁSZLÓ A.: A vegyészmérnöki tudomány alapjai, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1964.
29. BENEDEK P. - VÁCZI P.: Reakciókinetika. Differenciálegyenletek, Magy. Kém. Lapja 28 (1973), 623-632.
30. BILLINGSLEY, P.: Statistical inference for Markov processes, Midway reprint, The Univ. of Chicago Press, Chicago, 1974.
31. BIRKHOFF, G. - ROTA, G.-C.: Ordinary differential equations, Third ed., J. Wiley, New York etc., 1978.
32. BLICKLE T.: A műszaki kémiai rendszerek szerkezete, rendszerszemléletű vizsgálata és matematikai modellezése, in: Kutatási eredmények 1971-1980, Kutatási célkitűzések 1981-1985. MTA MÜKKI, Veszprém, 1980.
33. BLICKLE T.: - SEITZ K.: A modern algebrai módszerek felhasználása a műszaki kémiában, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1975.
34. BOTÁR, L. - VIDÓCZY, T.: Some problems of diffusion controlled reactions treated by the Monte Carlo technique, React. Kinet. Catal. Lett. 12 (1979), 485-489.



35. BRIGGS, G.E. - HALDANE, J.B.S.: A note on the kinetics of enzyme action, Biochem.J. 19 (1925), 338-339.
36. BROCKETT, R.W.: Finite dimensional linear systems, Addison-Wesley, Reading (Ma.), 1970.
37. CHUNG, K.L.: Markov chains with stationary transition probabilities, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1960.
38. COBB, L.: Stochastic catastrophe models and multimodal distributions, Behav. Sci. 23 (1978), 360-374.
39. COLEMAN, B.D. - NOLL, W.: An approximation theorem for functionals with applications in continuum mechanics, Arch. Ratl. Mech. Anal. 6 (1960), 355-370.
40. CSÁSZÁR, A. - JICSINSZKY, L. - TURÁNYI, T.: Generation of model reactions leading to limit cycle behaviour, React. Kinet. Catal. Lett. (in press)
41. CSÁSZÁR, A. - ÉRDI, P. - JICSINSZKY, L. - TÓTH, J. - TURÁNYI, T.: Several exact results on deterministic exotic kinetics, (submitted).
42. DARVEY, I.G. - STAFF, P-J.: Stochastic approach to first order chemical reaction kinetics, J. Chem. Phys. 44 (1966), 990-997.
43. DELBRÜCK, M.: Statistical fluctuations in autocatalytic reactions, J. Chem. Phys. 8 (1940), 120-124.
44. DYNKIN, E.B.: Markov processes, Vol. 1-2, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1965.
45. EDELEN, J.: Asymptotic stability, Onsager fluxes and reaction kinetics, Int. J. Engng. Sci. 11 (1973), 819-839.



46. ERDEY- GRUZ T. - SCHAY G.: Elméleti fizikai kémia II., Tankönyvkiadó, Budapest, 1964.
47. ÉMANUEL, N. - KNORRE, D.: Cinétique chimique, Éditions Mir, Moscou, 1975.
48. ÉRDI P.: Racionális kémiai termodinamika (Jegyzet), ELTE TTK Kém, Kib. Lab., Budapest, 1978.
49. ÉRDI P.: Az összetett kémiai reakció sztochasztikus modelljei és azok alkalmazásai (Kandidátusi értekezés), Budapest, 1979.
50. ÉRDI P. - HÁRS V. - TÓTH J.: Hierarchic regulation mechanism of the dynamic synaptic activity, Neuroscience (submitted).
51. ÉRDI, P. - RÉTI, P.: Qualitative reaction kinetics, Proc. 5th Symp. Comp. Chem. Engng., The High Tatras, Czechoslovakia, 5-9 Oct. 1977, 92-95.
52. ÉRDI, P. - RÉTI, P. - TÓTH, J.: Some investigations in qualitative reaction kinetics, Proc. Intl. Congr. Control Comp. Develop. Chem. Engng. Ind. Chem., Paris, 7-10 March 1978, 43-47.
53. ÉRDI P. - SIPOS T. - TÓTH J.: Összetett kémiai reakciók sztochasztikus szimulálása számítógéppel, Magy. Kém. Foly. 79 (1973), 97-108.
54. ÉRDI P. - SIPOS T. - TÓTH J.: Összetett kémiai reakciók sztochasztikus szimulálása számítógéppel (Előadás-kivonat) Kém. Közl. 42 (1974), 123.
55. ÉRDI, P. - TÓTH, J.: Stochastic reaction kinetics = "Non-equilibriumthermodynamics" of the state space? React. Kinet. Catal. Lett. 4 (1976), 81-85.

56. ÉRDI P. - TÓTH J.: A kémiai reakció termodinamikájának sztochasztikus formulázásáról, A kémia újabb eredményei 31 (1976), 177-298.
57. ÉRDI P. - TÓTH J.: A kémiai reakciókinetika fluktuációdisszipáció tételéről II., Gyakorlati megjegyzések, Magy. Kém. Foly. 83 (1977), 50-51.
58. ÉRDI, P. - TÓTH, J.: On the theory of reacting mixtures, Proc. 3rd Conf. Appl. Chem. Veszprém, 29-31. Aug. 1977, 1-8.
59. ÉRDI, P. - TÓTH, J.: Some comments on Prigogine's theories, React. Kinet. Catal. Lett. 11 (1979), 371-375.
60. ÉRDI, P. - TÓTH, J.: Oscillatory phenomena at the synapse: mathematical and kinetic aspects, Adv. Physiol. Sci. 34 (Math. and Comp. Methods in Physiol.) (1981), 113-121.
61. ÉRDI, P. - TÓTH, J. - HÁRS, V.: Some kinds of exotic phenomena in chemical systems, Colloq. Math. Soc. János Bolyai 30 (Qual. Theory of Diff. Eqs., Szeged, 1979), 205-229.
62. ÉRDI, P. - TÓTH, J. - HÁRS V.: Relations between the deterministic and stochastic models of complex chemical reactions, Lecture presented at the Workshop on Modelling of Chem. Reaction Systems, Heidelberg, 1-5. Sept. 1980.
63. FARKAS M.: Folyamatok kvalitatív vizsgálatáról, Alk. Mat. Lapok 2 (1976), 237-257.
64. FEINBERG, M.: On chemical kinetics of a certain class, Arch. Ratl. Mech. Anal. 46 (1972), 1-41.

65. FEINBERG, M.: Complex balancing in general kinetic systems, Arch. Ratl. Mech. Anal. 49 (1972), 187-194.
66. FEINBERG, M.: Mathematical aspects of mass action kinetics, in: Chemical reactor theory: A review (eds. Amundson, N. - Lapidus, L.), Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1977, 1-78.
67. FEINBERG, M.: On a generalization of linear independence in finite-dimensional vector spaces, J. Comb. Theory B30 (1981), 61-69.
68. FEINBERG, M.R.: Személyes közlés, Heidelberg, 1980. szept.5.
69. FEINBERG, M.: Chemical oscillations, multiple equilibria, and reaction network structure, in: Dynamics and modelling of reacting systems (eds. Carley, C. - Ray, W.H. - Stewart, W.), Academic Press, New York, 1980. 1-72.
70. FEINBERG, M.: Lectures on Chemical Reaction Networks, to be issued as a technical report of the Mathematics Research Centre, University of Wisconsin, Madison.
71. FEINBERG, M. - HORN, F.J.M.: Dynamics of open chemical systems and the algebraic structure of the underlying reaction network, Chem. Eng. Sci. 29 (1974), 775-787.
72. FEINBERG, M. - HORN, F.J.M.: Chemical mechanism structure and the coincidence of the stoichiometric and kinetic subspaces, Arch. Ratl. Mech. Anal. 66 (1977) 83-97.







93. HORN, F.: General first order kinetics, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75 (1971), 1191-1201 .
94. HORN, F.: Necessary and sufficient conditions for complex balancing in chemical kinetics, Arch. Ratl. Mech. Anal. 49 (1973), 172-186.
95. HORN, F.: On a connexion between stability and graphs in chemical kinetics I. Stability and the reaction diagram. Proc.R.Soc.Lond. A334 (1973), 299-312.
96. HORN, F.: On a connexion between stability and graphs in chemical kinetics II. Stability and the complex graph, Proc. R. Soc. Lond. A334 (1973), 313-330.
97. HORN, F.: Stability and complex balancing in mass-action systems with three short complexes, Proc. R. Soc. Lond. A334 (1973), 331-342.
98. HORN, F.: The dynamics of open reaction systems, SIAM-AMS Proc. 8 (1974), 125-137.
99. HORN, F. - Jackson, R.: General mass action kinetics, Arch. Ratl. Mech. Anal. 47 (1972), 81-116.
100. HSÜ, IN-DING: Existence of periodic solutions for the Belousov-Zaikin-Zhabotinskii reaction by a theorem of Hopf, J. Diff. Eqs. 20 (1976), 399-403.
101. IOSIFESCU, M. - TĂUTU, P.: Stochastic processes and applications in biology and medicine, Vol. I. Theory, Vol. II. Models, Editura Academiei, Bucureşti, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1973.
102. JACQUEZ, J.A.: Compartmental analysis in biology and medicine, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York, 1972.

103. JANSSEN, H.K.: Stochastisches Reaktionsmodell für einen Nichtgleichgewicht-Phasenübergang, Z.Physik 270 (1974), 67-73.
104. KANYÁR B. - TÓTH J.: Lineáris differenciálegyenletrendszer illesztése gradiens módszerrel, Alk.Mat. Lapok 2 (1976), 259-268.
105. KARLIN, S. - MCGREGOR, J.: The classification of birth-and-death processes, Trans.Amer.Math.Soc. 86 (1957), 366-400.
106. KELETI T.: Az enzimkinetika alapjai (Jegyzet), Tankönyvkiadó, Budapest, 1976.
107. KELLER, J.B.: Inverse problems, Amer.Math. Monthly 83 (1976), 107-118.
108. KELLY, F.P.: Reversibility and stochastic networks, J. Wiley, London, 1979.
109. KINGMAN, J.F.C.: Markov population processes, J. Appl. Prob. 6 (1969), 1-18.
110. KÓSA A.: Variációszámítás, Tankönyvkiadó, Budapest, 1970.
111. KÓSA A.: Megjegyzések az analízis jelölésrendszeréhez, ELTE TTK Szakm. Közl., Mat.-Fiz., VI (1973), 99-114.
112. KÓSA A. - TÓTH J. - BARANYI K.: Közönséges differenciálegyenletekre vonatkozó alapfogalmak. Egzakt differenciálegyenletek (előkészületben).
113. KRIEGER, I.M. - GANS, P.J.: First-order processes, J. Chem. Phys. 32 (1960), 240-250.
114. KULICS J.: Az antigén-ellenanyag kapcsolódás modellezése differenciálegyenlet-rendszerrel (Szakdolgozat), Budapest, 1978.

115. KUN A.: Az összetett kémiai reakció sztochasztikus és determinisztikus modelljei között lévő kapcsolat vizsgálata (Szakdolgozat), Budapest, 1978.
116. KURTZ, T.G.: Extensions of Trotter's operator semi-group approximation theorems, J. Functional Anal. 3 (1969), 354-375.
117. KURTZ, T.G.: A general theorem on the convergence of operator semigroups, Trans.Amer.Math.Soc. 148 (1970), 23-32.
118. KURTZ, T.G.: Solutions of ordinary differential equations as limits of pure jump Markov processes, J.Appl. Prob. 7 (1970), 49-58.
119. KURTZ, T.G.: Comparison of semi-Markov and Markov processes, Ann. Math. Stat. 42 (1971), 991-1002.
120. KURTZ, T.G.: Limit theorem for sequences of jump Markov processes approximating ordinary differential processes, J. Appl. Prob. 8 (1971), 344-356.
121. KURTZ, T.G.: A random Trotter product formula, Proc. Amer. Math. Soc. 35 (1972), 147-154.
122. KURTZ, T.G.: Inequalities for the law of large numbers, Ann. Math. Stat. 43 (1972), 1874-1883.
123. KURTZ, T.G.: The relationship between stochastic and deterministic models for chemical reactions, J.Chem.Phys. 57 (1972), 2976-2978.
124. KURTZ, T.G.: A limit theorem for perturbed operator semigroups with applications to random evolutions, J. Functional. Anal. 12 (1973), 211-227.



125. KURTZ, T.G.: Semigroups of conditional shifts and approximation of Markov processes, Annals of Prob. 3 (1975), 618-642.
126. KURTZ, T.G.: Limit theorems and diffusion approximations for density dependent Markov chains, Math. Progr. Study 5 (1976), 67-78.
127. KURTZ, T.G.: Strong approximation theorems for density dependent Markov chains, Stoch. Proc. Appl. 6 (1978), 223-240.
128. LENGYEL, B. - PRÉKOPA, A. - RÉVÉSZ, P. - TÖRÖK, F.: Über Kinetik und Gleichgewicht der Equilibrierungs-Reaktion von linearen Methylpolysiloxanen. II. Z. für Phys. Chem. 208 (1957), 33-
129. LENGYEL, B. - PRÉKOPA, A. - TÖRÖK, F.: Über Kinetik und Gleichgewicht der Equilibrierungs-Reaktion von linearen Methylpolysiloxanen. I. Z. für Phys. Chem. 206 (1956), 161-
130. LORENZ, P.: Deterministic nonperiodic flow, J. Atmospheric Sci. 20 (1963), 130-141.
131. LOVÁSZ, L.: Combinatorial problems and exercises, Akadémiai Kiadó, Budapest, North Holland Publishing Company, Amsterdam-New York-Oxford, 1979.
132. MANN V.: Sztochasztikus reakciókinetikai modellek alkalmazás radioimmun reakcióra. Sztochasztikus szimulációval kapott eredmények összehasonlítása a determinisztikus modell megoldásából és mérési eredményekből származó adatokkal (Szakdolgozat), Budapest, 1981.

133. MATHESON, J. - WALLS, D.F. - GARDINER, C.W.: Stochastic models of first-order nonequilibrium phase transitions in chemical reactions, J. Stat. Phys., 12 (1975), 21-34.
134. MATIS, J.H. - HARTLEY, H.O.: Stochastic compartmental analysis: Model and least squares estimates from time series data, Biometrics 27 (1971), 77-102.
135. MATOLCSI T.: Matematikai fizika II. (Jegyzet), Tankönyvkiadó, Budapest, 1978.
136. MATOLCSI T. - SZÉKELY S.: Matematikai fizika I. (Jegyzet), Tankönyvkiadó, Budapest, 1975.
137. McQUARRIE, D.A.: Stochastic approach to chemical kinetics, J. Appl. Prob. 4 (1967), 413-478.  
Corrigendum, 5 (1968), 484.
138. MEDGYESSY P.: Sűrűségfüggvények és diszkrét eloszlások szuperpozícióinak felbontása, MTA III. Oszt. Közl. 21 (1972), 129-200.
139. MICHAELIS, L. - MENTEN, M.: Die Kinetik der Invertinwirkung, Biochemische Zeitschrift 49 (1913), 222-269.
140. NEMES, I.: Összetett kémiai folyamatok kinetikájának és mechanizmusának néhány problémájáról (Kandidátusi értekezés), Budapest, 1973.
141. NITZAN, A. - ORTOLEVA, P. - DEUTSCH, J. - ROSS, J.: Fluctuations and transition at chemical instabilities, J. Chem. Phys. 61 (1974), 1056-1074.
142. OPPENHEIM, I. - SHULER, K.E. - WEISS, G.M.: Stochastic theory of nonlinear rate processes with multiple stationary states, Physica 88A (1977), 191-214.

143. ORSZÁGH I. - BECK M.: Kémiai erősítés, Magy.Kém.Foly. 86. (1980), 248-252.
144. PEIL, J.: Inverse problems in growth dynamics, in: [4], 197-213.
145. PONTRJAGIN, L. SZ: - BOLTYANSZKIJ, V.G. - GAMKRELIDZE, R.V. - MISCSSENKO, E.F.: Optimális folyamatok elmélete, Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó, Budapest, 1968.
146. PÓTA, GY.: On a theorem of overshoot-undershoot kinetics, React. Kinet. Catal. Lett. (in press)
147. PRÉKOPA A.: Hosszu láncmolekulák bomlási folyamatának valószínűségszámítási vizsgálata, MTA Alk. Mat. Int. Közl. 2 (1953), 103-123.
148. PRIGOGINE, I.: Time, structure, and fluctuations, Science 201 (1978), 777-785.
149. RÁCZ I.-GYARMATI I. - TÓTH J.: Hidrofil és lipofil karakterű felületaktív anyagok befolyása a szalicilsav-transzport kinetikájára háromfolyadékteret rendszer esetén, Acta Pharm. Hung. 47 (1977), 201-208.
150. RÉNYI A.: Kémiai reakciók tárgyalása a sztochasztikus folyamatok elmélete segítségével, MTA Alk.Mat.Int. Közl. 2 (1953), 83-101.
151. RÉNYI A.: Valószínűségszámítás, Tankönyvkiadó, Budapest, 1966.
152. RÉNYI A.: Gondolatok a valószínűségszámítás tanításáról, Mat. Lapok 21 (1970), 31-37.



153. RUDIN, W.: A matematikai analízis alapjai, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978.
154. SCATCHARD, G.: The attractions of proteins for small molecules and ions, Ann.N.Y. Acad.Sci. 51 (1949) 660-672.
155. SHLÖGL, F.: Chemical reaction models for nonequilibrium phase transitions, Z. Physik 253 (1972), 147-161.
156. SCHUBERT A.: Homogén reakciók kinetikája, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976.
157. SHAPIRO, A. - HORN, F.J.M.: On the possibility of sustained oscillations, multiple steady states, and asymmetric steady states in multicell reaction systems, Math. Biosci. 44 (1979), 19-39.
158. SIEGERT, A.J.F.: On the approach to statistical equilibrium, Phys.Rev. 76 (1949), 1708-1714.
159. SIMON G.: Rekeszrendszerek transzportegyütthatóinak meghatározhatósága (Szakdolgozat), Budapest, 1977.
160. SIPOS, T. - TÓTH, J. - ÉRDI, P.: Stochastic simulation of complex chemical reactions by digital computer, I. The model, React. Kinet. Catal. Lett. 1 (1974), 113-117.
161. SIPOS, T. - TÓTH, J. - ÉRDI, P.: Stochastic simulation of complex chemical reactions by digital computer II. Applications, React. Kinet. Catal. Lett. 1 (1974), 209-213.
162. STEENSGARD, J. - LIU, B. - CLINE, G.G. - MOLLER, N.P.H.: The properties of immune complex-forming systems. A new theoretical approach, Immunology 32 (1977), 445-456.



163. STRATANOVICH, R.L.: Topics in the theory of random noise, Vol. 1, Gordon and Breach, New York, 1967.
164. SUGÁR I.: Sejtmembránok alkáli iontranszportjának sztochasztikus modellje, Magy. Fiz. Foly. 23 (1975), 1-42.
165. SVERDLOVE, R.: Inverse problems for dynamical systems in the plane, in: Dynamical systems (eds. Bednarek, A.R. - Cesari, L.), Academic Press, New York - San Francisco - London, 1977, 499-502.
166. SZABÓ, Z.G.: Kinetic characterization of complex reaction systems, in: Comprehensive Chemical Kinetics (ed. Bamford, C.H. and Tipper, C.F.H.) 2 (1969), 1-80.
167. SZÉKELY G.- SZÉKELY T.: Szerves Si-vegyületek gyökcsérés kémiai reakcióinak tárgyalása valószínűségszámítási módszerekkel, Alk. Mat. Int. Közl. 3. (1954), 99-113.
168. SZELE T.: Bevezetés az algebrába, Tankönyvkiadó, Budapest, 1963.
169. THOM, R.: Structural stability and morphogenesis, W.A. Benjamin, Reading (Ma.), 1975.
170. TOMKÓ J.: A Markov-folyamatok elemei és néhány operációkutatási vonatkozása, Bolyai János Mat. Társ., Budapest, 1968.
171. TOMKÓ J.: Sztochasztikus folyamatok (Jegyzet), Debrecen, 1977.
172. TÓTH J.: Diffúziós egyenletek és interpretációjuk, Előadás az MTA VEAB Rszelm. Munkabiz. Szerk.elm. Albiz. ankétján, Bozsok, 1978. nov. 9.

173. TÓTH J.: Igen sok komponenst tartalmazó elegyek reakciókinetikájának alapfogalmai, in: [48], 172-198.
174. TÓTH, J.: What is essential to exotic kinetic behaviour? React. Kinet. Catal. Lett. 9 (1978), 377-381.
175. TÓTH, J.: Gradient systems are cross-catalytic, React. Kinet. Catal. Lett. 12 (1979), 253-257.
176. TÓTH, J.: Poissonian stationary distribution in a class of detailed balanced reactions, React. Kinet. Catal. Lett. (in press.)
177. TÓTH J.: A kémiai reakciókinetika direkt és inverz feladatairól, Alk. Mat. Lapok (beküldve).
178. TÓTH J. - ÉRDI P.: A kémiai reakciókinetika fluktuációdisszipáció tételéről, I. Elméleti megjegyzések, Magy. Kém. Foly. 83 (1977), 47-49.
179. TÓTH, J. - ÉRDI, P.: On the theory of prue reaction kinetics, Proc. 3rd Conf. Appl. Chem., Veszprém, 29-31 Aug. 1977, 71-76.
180. TÓTH, J. - ÉRDI, P.: Determination of reaction rate constants of complex chemical reactions from equilibrium fluctuations, Proc. 5th Symp. Comp. Chem. Engng., The High Tatras, Czechoslovakia, 5-9 Oct. 1977, 321-324.
181. TÓTH J. - ÉRDI P.: A formális reakciókinetika modelljei problémái és alkalmazásai, A kémia újabb eredményei 41 (1978), 226-352.
182. TÓTH, J. - ÉRDI, P. - SIPOS, T.: Stochastic simulation of complex chemical reactions by digital computer, Proc. 2nd Symp. Comp. Chem. Engng. Usty nad Labem, Czechoslovakia, Nov. 1973.

183. TÓTH J. - HÁRS V.: A rekeszrendszerek inverz feladatáról, Alk. Mat. Lapok 5 (1979), 49-61.
184. TÓTH, J. - HÁRS, V.: The inverse problems of chemical reaction kinetics, Lecture presented at the Workshop on Modelling Chem. Reaction Systems, Heidelberg, 1-5. Sept. 1980.
185. TÓTH, J. - HÁRS, V. - ÉRDI, P. - HÁMORI, J.: Dynamics of Purkinje dendritic spine differentiation in developing cerebellar cortex of rat, in: Proc. 1st Meeting of the Intl. Soc. for Developmental Sciences (ed. Gombos), Pergamon Press, 1980.
186. TÓTH J. - RÉTI P. - ROPOLYI L. - ÉRDI P. - VALKÓ P.: Megjegyzések a makroszkópikus fizika jelölésrendszeréről, in: [48], 152-171.
187. TÓTH, J. - TÖRÖK, T.L.: Poissonian stationary distribution: a degenerate case of stochastic kinetics, React, Kinet. Catal. Lett. 13 (1980). 167-171.
188. TÓTH, J. - TÖRÖK, T.L.: Stationary distributions in stochastic kinetics, Adv. Physiol. Sci. (Math. and Comp. Methods in Physiol .) 34 (1981), 103-111.
189. TULJAPURKAR, S.D. - SEMURA, J.S.: Liapunov functions: Geometry and stability, J. Math. Biol. 8 (1979), 25-32.
190. TYSON, J.J. - LIGHT, J.C.: Properties of two-component bimolecular and trimolecular chemical reaction systems, J.Chem.Phys. 59 (1973), 4164-4173 .
191. VAJDA S.: Reakciósebességi állandók egyértelmű becslhetőségének egy strukturális feltétele, Magy.Kém. Foly. 83 (1977), 374-382.



192. VAJDA S.: On local and almost-structural identifiability in linear systems, Math. Biosci. (in press)
193. VAN KAMPEN, N.G.: The equilibrium distribution of a chemical mixture, Phys. Letters 59A (1976), 333-334.
194. VARGA L.: Közönséges differenciálegyenletek numerikus módszerei (Jegyzet), Tankönyvkiadó, Budapest, 1973.
195. WALTER, J.: On the existence of a saturated solution of the differential equation  $x'=f(t,x)$ , Proc. R. Soc. Edinburgh 78A. (1977), 97-99.
196. WHITTLE, P.: Statistical processes of aggregation and polymerization, Proc. Camb. Phil. Soc. 61 (1965), 475-495.
197. WHITTLE, P.: Equilibrium distributions for an open migration process, J. Appl. Prob. 5 (1968), 567-571.
198. WILLAMOWSKI, K.-D. - RÖSSLER, D.E.: Contributions to the theory of mass action kinetics, Z. Natuforsch. 33a (1978), 827-833.
199. YOSIDA, K.: Functional analysis, (Third ed.), Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1971.
200. ZUREK, W.H. - SCHIEVE, W.C.: Deviations from the Poisson behavior of equilibrium fluctuations in a closed system, J. Stat. Phys. 22 (1980), 289-296.



201. Альмухамедов, М.И.: Обратная задача качественной теории дифференциальных уравнений, Изд. вузов Матем. 35/1963/3-6.
202. Альмухамедов, М.И.: О конструировании дифференциального уравнения, имеющего своими предельными циклами заданные кривые, Изд. вузов Матем. 44/1965/, 12-16.
203. Аниковнов, Ю.Е.: Некоторые методы исследования многомерных обратных задач для дифференциальных уравнений, Наука, Новосибирск, 1978.
204. Вольперт, А.И.: Дифференциальные уравнения на графах, Мат. сборник 88/1972/, 578-588.
205. Волрперт, А.И. - Худяев, С.И.: Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики, Наука, Москва, 1975.
206. Жаботинский, А.М. - Корзухин, М.Д.: I. Математическое моделирование кинетики гомогенных химических систем, В сб. /208/, 223-231.
207. Киришнер, И.: Аналогические черты матрицы энтропии и матрицы проводимости, *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* 29/1970/, 319-329.
208. Колебательные процессы в биологических и химических системах, Наука, Москва, 1967.
209. Корзухин, М.Д.: II. Математическое моделирование кинетики гомогенных химических систем, В сб. /208/, 231-242.
210. Корзухин, М.Д.: III. Математическое моделирование кинетики гомогенных химических систем, В сб. /208/, 242-251.
211. Леонтович, М.: Основные уравнения кинетической теории газов с точки зрения теории случайных процессов, Журн. эксперимент. и теорет. физики 5/1953/, 211-231.
212. Спивак, С.И. - Амадишин, З.Ш.: О неединственности решений обратной задачи химической кинетики, *React. Kinet. Catal. Lett.* 10/1979/, 271-274.
213. Яблонский, Г.С. - Быков, В.И.: О нестационарной кинетике каталитических реакций, АН СССР СО Инстит. Катализа, Новосиб. 1977.

A TANULMÁNYSOROZATBAN 1980-BAN JELENTEK MEG:

- 101/1980 Gerencsér László - Hangos Katalin:  
Diszkrét lineáris sztochasztikus rendszerek  
önhangoló szabályozása
- 102/1980 Pásztorné Varga Katalin: Rekurzív eljárás
- 103/1980 Gerencsér Piroska - Szép Endre - Zilahy Ferenc -  
Marton Zsolt: Robotmegfogók adaptivitása I.
- 104/1980 Knuth Előd - Radó Péter - Tóth Árpád:  
A SDLA előzetes ismertetése
- 105/1980 E. Knuth - P. Radó - Á. Tóth:  
Preliminary description of SDLA
- 106/1980 Prékopa András: Sztochasztikus programozási  
modellek és alkalmazásuk
- 107/1980 Kelle Péter: Megbízhatósági készletmodellek  
és alkalmazásuk
- 108/1980 Almásy Gedeon: Mérlegegyenletek és mérési hibák
- 109/1980 Békéssy A. - Demetrovics J. - Gyepesi Gy.:  
Relációs adatbázis logikai szintű vizsgálata  
funkcionális függőségek szempontjából
- 110/1980 Gaál A. - Soltész J. - Ruda M. - Ratkó I.:  
Tanulmányok a statisztikai adatfeldolgozásról
- 111/1980 Benedikt Szvetlána: Nem ismételhető döntéshozatal  
analízise kockázattal járó esetekben
- 112/1980 Verebély Pál: Többprocesszoros, osztott intel-  
ligenciájú grafikus rendszerek tervezési és meg-  
valósítási kérdései
- 113/1980 V. Visegrádi Téli Iskola

- 114/1980 Demetrovics János: Relációs adatmodell logikai és strukturális vizsgálata
- 115/1980 Gergely József: Program package for sparse matrices

1981-BEN JELENTEK MEG:

- 116/1981 Siegler András: Egy 6 szabadságfokú antropomorf manipulátor kinematikája és számítógépes vezérlése
- 117/181 Knuth Előd - Radó Péter: Principles of Computer Aided System Description
- 118/1981 Demetrovics János - Gyepesi György: Általános függések és lekérdezéssel kapcsolatos algoritmusok relációs adatmodellekben
- 119/1981 Sztanó Tamás: REAL-TIME programrendszerek eseményvezérelt szervezése
- 120/1981 Szentgyörgyi Zsuzsa: A számítástechnika műszaki fejlődése és társadalmi hatásai
- 121/1981 Vicsek Tamásné (Strehó Mária): Vizsgálatok a kezdeti érték problémák numerikus megoldásával kapcsolatban
- 122/1981 Andó Györgyi-Lipcsey Zsolt: Sztochasztikus Ljapunov módszerek és alkalmazásai
- 123/1981 Márkus Zsuzsanna: Intelligens interaktív rendszerek elvi problémái



- 124/1981 Márkus Zsuzsanna: Logikai alapu programozási módszerek és alkalmazásaik számítógéppel segített építészeti tervezési feladatok megoldásához
- 125/1981 Fabók Julianna: Software implementációs nyelvek
- 126/1981 Várszegi Sándor: Miltimikroszámítógép-rendszerek
- 127/1981 Lipcsey Zsolt: N-személyes minőségi differenciáljátékok késleltetéssel és késleltetés nélkül
- 128/1981 Böszörményi László: Multa-task rendszerek fejlesztése magasszintű nyelven





